

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ELETRÔNICA E SISTEMAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

HEBIO JUNIOR BEZERRA DE OLIVEIRA

MODELAGEM DO SENSOR DE GÁS H_2S USANDO O EFEITO DE RESSONÂNCIA DE
PLÁSMONS DE SUPERFÍCIE NUMA FIBRA ÓPTICA TIPO D

RECIFE

2017

HEBIO JUNIOR BEZERRA DE OLIVEIRA

Modelagem do Sensor de Gás H_2S Usando o Efeito de
Ressonância de Plasmons de Superfície Numa Fibra
Óptica Tipo D

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Elétrica.

Orientador: Prof. PhD Joaquim Ferreira Martins Filho.

Coorientador: Prof. Dr. Jehan Fonseca do Nascimento

Recife - PE

Julho de 2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária Valdicéa Alves, CRB-4 / 1260

- O48m Oliveira, Hebio Junior Bezerra de.
Modelagem do sensor de gás H_2S usando o efeito de ressonância de plasmons de superfície numa fibra óptica tipo D/ Hebio Junior Bezerra de Oliveira - 2017.
82folhas, Il.; Tabs.; Abr.; Siglas.; e Simb.
- Orientador: Prof. Dr. Joaquim Ferreira Martins Filho.
Coorientador: Prof. Dr. Jehan Fonseca do Nascimento.
- Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, 2017.
Inclui Referências.
1. Engenharia Elétrica, 2. Sensores. Gás H_2S . 3. Modelagem computacional. 4. Ressonância de plasmons de superfície. 5. Fibra óptica tipo D. I. Martins Filho, Joaquim Ferreira (Orientador). II. Nascimento, Jehan Fonseca do. III. Título.

UFPE

621.3 CDD (22. ed.)

BCTG/2018 - 05



Universidade Federal de Pernambuco

Pós-Graduação em Engenharia Elétrica

PARECER DA COMISSÃO EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DO MESTRADO ACADÊMICO DE

HEBIO JUNIOR BEZERRA DE OLIVEIRA

TÍTULO

**“MODELAGEM DO SENSOR DE GAS H₂S USANDO O EFEITO DE
RESSONANCIA DE PLÁSMONS DE SUPERFÍCIE
NUMA FIBRA ÓPTICA TIPO D”**

A comissão examinadora composta pelos professores: JOAQUIM FERREIRA MARTINS FILHO, DES/UFPE; JEHAN FONSÊCA DO NASCIMENTO, CAA/UFPE; RENATO EVANGELISTA DE ARAUJO, DES/UFPE e SERGIO DE LEMOS CAMPELLO, CAA/UFPE, sob a presidência do primeiro, consideram o candidato **HEBIO JUNIOR BEZERRA DE OLIVEIRA APROVADO.**

Recife, 16 de agosto de 2017.

MARCELO CABRAL CAVALCANTI
Coordenador do PPGE

JOAQUIM FERREIRA MARTINS FILHO
Orientador e Membro Titular Interno

JEHAN FONSÊCA DO NASCIMENTO
Coorientador e Membro Titular Externo

RENATO EVANGELISTA DE ARAUJO
Membro Titular Interno

SERGIO DE LEMOS CAMPELLO
Membro Titular Externo

Dedico a José Manoel de Oliveira e a Maria José Bezerra de Oliveira, meus pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, o grande criador e misterioso amante, que a nós permitiu, por meio da ciência, contemplar a beleza de Sua criação.

À minha família sem a qual não seria metade do que sou hoje.

Ao meu orientador, Prof. Joaquim Ferreira Martins Filho, que acompanhou e norteou os passos do seu pequeno aprendiz, e cujo ofício inspira-o a percorrer os rumos da vida acadêmica.

Agradeço ao meu Co-orientador, Prof. Jehan Fonsêca do Nascimento, sempre contribuindo para minha formação de pesquisador e me ajudando no desenvolvimento desta Dissertação;

A todos docentes e funcionários do programa de pós-graduação que contribuíram para minha formação intelectual e pessoal.

Agradeço aos meus colegas do Laboratório de Fotônica, Henrique, Mozart, Marianne, Felipe, Leonardo, Maylson, Valdemir, Marcionilo, Elias e Aldsmlyth pelos vários momentos descontraídos e pela partilha de suas experiências.

Às amizades que fiz durante esses dois anos nas salas de aulas e nos laboratórios, duplicando as alegrias da vida.

E ao CNPq pelo apoio financeiro.

"Não tentes ser bem sucedido, tenta antes ser um homem de valor."

Albert Einstein

RESUMO

O desenvolvimento de sensores e biossensores ópticos para detecção de substâncias de interesse químico e biológico vem aumentando consideravelmente a cada ano e, sensores à fibra óptica são ideais para condições de extrema adversidade. O Sulfeto de Hidrogênio (H_2S) é um agente tóxico com características: corrosiva, inflamável, incolor, odor e gasoso em temperatura ambiente. Nesta dissertação propomos um dispositivo sensor de gás H_2S que usa o efeito de ressonância de plasmons de superfície (RPS) numa fibra óptica tipo-D com metal e óxido metálico. Realizamos a caracterização do dispositivo através de simulações computacionais. A modelagem computacional do elemento transdutor do sensor óptico de detecção do gás H_2S é realizada no software COMSOL *multiphysics*, que possibilita a construção de um ambiente virtual, onde é possível simular o aparato experimental usando parâmetros físico-químicos do experimento real. Os resultados da simulação são comparados com um modelo analítico, que faz uso das equações de Fresnel. Os resultados obtidos mostraram que o dispositivo proposto é eficiente para detectar o gás, mesmo para baixas concentrações como 0,1 ppm, o sensor apresenta resultados eficientes em comparação a outras técnicas, com o tempo de resposta de 7 segundos.

PALAVRAS-CHAVE: Sensores. Gás H_2S . Modelagem computacional. Ressonância de plasmons de superfície. Fibra óptica tipo-D.

ABSTRACT

The development of optical sensors and biosensors for the detection of substances of chemical and biological interest has increased considerably each year and fiber optic sensors are ideal for extreme adversity. Hydrogen Sulfide (H_2S) is a toxic agent with characteristics: corrosive, flammable, colorless, odor and gaseous at room temperature. In this dissertation we propose a H_2S gas sensor device that uses the surface plasmon resonance (SPR) effect on a type-D optical fiber with metal and metallic oxide. We perform the characterization of the device through computational simulations. The computational modeling of the transducer element of the H_2S gas detection optical sensor is performed in the COMSOL *multiphysics* software, which allows the construction of a virtual environment, where it is possible to simulate the experimental apparatus using physicochemical parameters of the real experiment. The results of the simulation are compared with an analytical model, which makes use of the Fresnel equations. The results showed that the proposed device is efficient to detect the gas, even at low concentrations as 0,1 ppm, the sensor presents efficient results in comparison to other techniques, with the response time of 7 seconds.

KEYWORDS: Sensors. Gas H_2S . Computational modeling. Surface plasmons resonance. Type-D optical fiber.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - Estrutura esquemática do sensor amperométrico para detecção de gases.	p. 24
FIGURA 2 - Estrutura esquemática do sensor potenciométrico para detecção de gases.	p. 25
FIGURA 3 - Estrutura esquemática do sensor semicondutor para detecção de gases.	p. 26
FIGURA 4 - Espectro de absorção direta de alta resolução de H_2S na região de 1530-1640 nm ($6097,5 - 6535,9 cm^{-1}$) com caminho óptico efetivo de 100 m.	p. 28
FIGURA 5 - Esquema geral do sensor à fibra óptica (a) extrínseco e/ou híbridos (b) intrínseco.	p. 29
FIGURA 6 - Configuração para excitação de plásmons de superfície (a) de Kretschmann (b) Otto (c) fibra óptica e (d) grade de difração.	p. 31
FIGURA 7 - Diagrama esquemático da instalação experimental de detecção de gás H_2S	p. 34
FIGURA 8 - Espectros de RPS da sonda de fibra óptica para diferentes concentrações de gás H_2S (A) sonda tem camadas de cobre (40 nm) e de óxido de zinco (10 nm) (B) apenas com a camada de cobre (40 nm).	p. 35
FIGURA 9 - Gráfico referente à expressão de Arrhenius.	p. 41
FIGURA 10 - Energia potencial para (a) uma reação endotérmica e (b) uma reação exotérmica.	p. 43
FIGURA 11 - Difusão e reação química no sólido em forma de pastilha retangular.	p. 46
FIGURA 12 - Configuração da fibra tipo-D, a) vista da seção transversal, b) vista longitudinal e c) sistema de interfaces simples.	p. 48
FIGURA 13 - Elementos finitos típicos: (a) unidimensional, (b) bidimensional, (c) tridimensional.	p. 51

FIGURA 14 - A função u (linha azul sólida) é aproximada com u_h (linha vermelha tracejada), que é uma combinação linear de funções de base linear (ψ_i é representada pelas linhas pretas sólidas). Os coeficientes são indicados por u_0 a u_7	p. 52
FIGURA 15 - A função u (linha azul sólida) é aproximada com u_h (linha vermelha tracejada), que é uma combinação linear de funções de base linear (ψ_i é representada pelas linhas pretas sólidas). Os coeficientes são indicados por u_0 a u_7	p. 53
FIGURA 16 - Modelagem computacional em 2D do a) transdutor de um sensor à fibra óptica de detecção de H_2S usando o COMSOL <i>Multiphysics</i> b) ampliação da região do núcleo e c) região onde encontram-se os filmes finos metálico e de óxido metálico.	p. 58
FIGURA 17 - Malha triangular aplicada a geometria do modelo a) fibra de tipo-D b) detalhe da região do núcleo e do filme fino metálico e do óxido.	p. 61
FIGURA 18 - Otimização da camada de óxido a) sem gás b) com gás.	p. 63
FIGURA 19 - Transmissão em função do tempo, com concentração de 100ppm de H_2S a) para vários ângulos de incidência na simulação usando as equações de Fresnel	p. 64
FIGURA 20 - Transmissão em função do tempo de exposição ao gás H_2S para diferentes concentrações de gás. a) metal Au b) metal Cu.	p. 65
FIGURA 21 - Transmissão da luz em função do tempo de exposição ao gás para concentrações entre 200 e 700ppm usando os metais a) Au e b) Cu.	p. 66
FIGURA 22 - Resultado da simulação com filme metálico de 65 nm e óxido de 160 nm sem ocorrência de RPS.	p. 67
FIGURA 23 - Resultado da simulação com filme metálico de 65 nm e óxido de 160 nm com ocorrência de RPS.	p. 67
FIGURA 24 - Resultados para os tempos de a) resposta e b) vida útil do sensor, em função da concentração do gás H_2S	p. 68
FIGURA 25 - Resultados para os tempos de a) resposta e b) vida útil do sensor, em função da concentração do gás H_2S	p. 69

FIGURA 26 - Resultado para obtenção da sensibilidade para a configuração do transdutor com ouro e óxido de zinco a) para a descida da curva de Transmissão
b) para a subida da curva de transmissão. p. 69

FIGURA 27 - Resultado para obtenção da sensibilidade para a configuração do transdutor com cobre e óxido de zinco a) para a descida da curva de transmissão
b) para a subida da curva de transmissão. p. 70

FIGURA 28 - a) variação da concentração do gás H_2S em degraus em função do tempo,
e b) resposta espectral do sensor sob as diferentes concentrações de H_2S
e c) o sinal da primeira derivada. p. 71

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Utilização de sensores ópticos diretos na quantificação de H_2S	p. 27
TABELA 2 - Efeito do gás sulfeto de hidrogênio nos seres humanos	p. 47
TABELA 3 - Valores numéricos para os Coeficientes de Sellmeier	p. 59
TABELA 4 - Valores dos índices de refração dos metais.	p. 60
TABELA 5 - Sensibilidade do sensor de gás H_2S para as configurações com ouro e com cobre.	p. 70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

OTDR – Optical Time Domain Reflectometry

H_2S – Sulfeto de Hidrogênio

SnO_2 – dióxido de estanho

CuO – óxido de cobre

Fe_2O_3 – óxido ferroso

ppm – partes por milhão

RPS – Ressonância de Plásmons de Superfície

CO – monóxido de carbono

NH_3 – amônia

SO_x – óxido de enxofre

NO_x – óxido de nitrogênio

In_2O_3 – óxido de índio

ZnO – óxido de zinco

SnO_2 – dióxido de estanho

Au – ouro

Ag – prata

Cu – cobre

N_2 – Nitrogênio

ZnS – sulfeto de zinco

$\bar{k}_4$ – componente longitudinal do vetor de onda (direção z)

ε_4 – permissividade relativa

d_4 – espessura da quarta camada

R – refletância

MEF – Método dos Elementos Finitos

MDF – Método das Diferenças Finitas

MDM – Método das Diferenças de Momentos

EDPs – equações diferenciais parciais

SI – Sistema Internacional de Unidades

ewfd – Electromagnetic Waves, Frequency Domain

TE – Transverso Elétrico

TM – Transverso Magnético

PML – Perfectly Matched Layer

LISTA DE SÍMBOLOS

k_{SP} – constante de propagação de onda de plásmon de superfície

ϵ_m – permissividade do meio metálico

ϵ_d – permissividade do meio dielétrico

k_0 – número de onda no vácuo

k_x – componente paralela à interface do vetor de onda

ω – frequência de propagação

c – velocidade da luz no vácuo

θ_0 – ângulo de incidência da luz

Δk_x – perturbação atrelada ao perfil da superfície entre os meios metálico e dielétrico

λ – comprimento de onda

Λ – periodicidade da grade

V – volume de fluido no reator

V_r – volume do reator

k – constante de velocidade da reação

T – temperatura

A – fator de Arrhenius

R – constante dos gases

E_a – energia de ativação

$X^\ddagger$ e $K^\ddagger$ – refere-se ao complexo ativado

k_b – constante de Boltzmann

h – constante de Planck

$\Delta G^\ddagger$ – mudança na energia livre

$\Delta H^\ddagger$ – mudança na entalpia

$\Delta S^\ddagger$ – mudança na entropia

a – coeficientes estequiométricos

b – coeficientes estequiométricos

k_g – coeficiente de transferência de massa

C_g – concentração do reagente gasoso

D – coeficiente de difusão do gás no sólido

ρ_B – densidade do reagente sólido

$\vec{E}$ – vetor intensidade do campo elétrico

$\vec{D}$ – vetor densidade de fluxo elétrico

$\vec{H}$ – vetor intensidade do campo magnético

$\vec{B}$ – vetor densidade do fluxo magnético

$\vec{J}$ – vetor densidade de corrente

ρ – densidade de carga elétrica

ϵ_0 – permissividade do vácuo

μ_0 – permeabilidade do vácuo

σ – condutividade elétrica

c_0 – velocidade de uma onda eletromagnética no vácuo

$\vec{P}$ – vetor de polarização elétrica

$\vec{M}$ – vetor de magnetização

χ_e – susceptibilidade elétrica

χ_m – susceptibilidade magnética

ϵ_r – permissividade relativa do material

μ_r – permeabilidade relativa do material

ϵ – permissividade do material

μ – permeabilidade do material

n_{eff} – índice de refração efetivo

d – distância do centro do núcleo até o filme metálico

n_{clad} – índice de refração da casca

n_{core} – índice de refração do núcleo

n_{ext} – índice de refração do meio externo

D_{clad} – diâmetro da casca

D_{core} – diâmetro do núcleo

E_{met} – espessura do filme fino metálico

E_{oxid} – espessura do óxido metálico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	Motivação	20
1.2	Organização da Dissertação	22
2	SENSORES PARA DETECÇÃO DO GÁS H ₂ S	23
2.1	Sensores não Ópticos e Ópticos para Detecção do Gás H₂S	23
2.1.1	Sensores não Ópticos para Detecção do Gás H ₂ S	24
2.1.2	Sensores Ópticos para Detecção do Gás H ₂ S	26
2.2	Sensores à Fibra Óptica	28
2.2.1	Sensores de Ressonância de Plásmons de Superfície (RPS)	30
2.3	Sensor à Fibra Óptica baseado em Ressonância de Plásmons de Superfície para Detecção do Gás H₂S	33
3	ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO QUÍMICA	37
3.1	Cinética Química	37
3.1.1	Taxa da Reação Química	38
3.1.2	Lei da Ação das Massas ou Lei Cinética	39
3.2	Teoria de Arrhenius	40
3.3	Teoria do Estado de Transição	42
3.4	Reações Heterogêneas não Catalisadas	45

4	MODELAGEM DO ELEMENTO TRANSDUTOR DO SENSOR ÓPTICO PARA IDENTIFICAÇÃO DO GÁS H ₂ S	48
4.1	Modelo Usando as Equações de Fresnel	48
4.2	Método dos Elementos Finitos	50
4.3	Módulo Óptico do COMSOL <i>Multiphysics</i>	53
4.3.1	Formulação Teórica do Modulo de Ondas Ópticas	54
4.3.2	Módulo de Análise de Modo do COMSOL <i>Multiphysics</i>	56
4.4	Modelagem do Elemento Transdutor	58
5	RESULTADOS DA MODELAGEM FÍSICA DO TRANSDUTOR PARA MONITORAMENTO DO H ₂ S.	62
5.1	Resultado Comparativo do Método Numérico com Método Analítico	62
5.2	Análise do Efeito de Ressonância de Plasmons de Superfície.	64
5.2.1	Análise dos tempos de resposta, vida útil e sensibilidade do sensor.	68
5.2.2	Exemplo de Resposta do Sensor para Detecção de H ₂ S	71
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	73
6.1	Contribuições da Dissertação	74
6.2	Trabalhos Futuros	74
	REFERÊNCIAS	75

1 INTRODUÇÃO

Do ponto de vista do setor industrial, investimentos na identificação de gases tóxicos produzidos por processos industriais ou pela própria natureza são necessários. Isso porque esses gases podem causar danos irreversíveis às instalações industriais, aos profissionais envolvidos nessas instalações e ao meio ambiente, onde a indústria foi construída (ASSAEL; KAKOSIMOS, 2010). Assim, no sentido de evitar tais danos ao setor industrial, têm-se várias técnicas de monitoramento de gases tóxicos descritos na literatura (ASSAEL; KAKOSIMOS, 2010). Os sistemas de monitoramento de gases possibilitam identificar o Monóxido de Carbono (CO), Sulfeto de Hidrogênio (H_2S), Amônia (NH_3), Alcoóis, Hidrocarbonetos, entre outros (TABASSUM; MISHRA; GUPTA, 2013). Neste sentido, nos últimos anos, houve um grande avanço no desenvolvimento de sensores e biossensores ópticos para detecção de substâncias de interesse químico e biológico (BRECHT; GAUGLITZ, 1995; CARVALHO et al., 2003).

O primeiro sensor para monitoramento químico foi baseado na modulação no espectro de absorção do gás, que é aplicado nas detecções de CO_2 e O_2 (BRECHT; GAUGLITZ, 1995; CARVALHO et al., 2003). Desde então, uma variedade de sistemas ópticos de detecção estão sendo utilizados em sensores e biossensores como, espectroscopia, interferometria e ressonância de plasmons de superfície (RPS). Nesses sensores, a quantificação da espécie de interesse é realizada por medidas do índice de refração, quantidade de luz absorvida, propriedades fluorescentes das moléculas analisadas ou de um meio de característica químico-óptica (BRECHT; GAUGLITZ, 1995; CARVALHO et al., 2003).

1.1 Motivação

O Sulfeto de Hidrogênio ou Ácido Sulfídrico é um agente tóxico com as seguintes características: corrosivo, inflamável, incolor, odor e gasoso em temperatura ambiente (PATNAIK, 2003). Este gás é conhecido popularmente como "gás da morte", por ser gerado no processo de decomposição de sistemas orgânicos, como micro-organismos (PATNAIK,

2003). Devido ao seu caráter corrosivo, tal agente é bastante estudado em diversas literaturas sobre sensores com o objetivo de identifica-lo em estruturas metálicas (NERI et al., 2009; ANGELINI et al., 2010; TABASSUM; MISHRA; GUPTA, 2013; KNEER et al., 2014; ZHOU et al., 2014).

Por causa da natureza tóxica e inflamável do H_2S (PATNAIK, 2003), a identificação desse gás em laboratório, ambiente altamente controlado, necessita de uma instrumentação especial para garantir a saúde dos pesquisadores envolvidos e a segurança das instalações onde é montado o experimento. Neste sentido, um recurso usado para analisar os danos gerados pelo gás tóxico é a modelagem computacional. Tal ferramenta é usada para simular virtualmente condições reais de diversos fenômenos físicos e/ou químicos observados na natureza (FILHO, 2008). A modelagem é geralmente aplicada nas seguintes condições: i) quando o sistema real não é acessível, devido a sua geografia ou não ser autorizado o acesso; ii) quando pode comprometer o sistema real, sendo seu uso feito de forma indevida; e iii) quando os custos financeiros e estruturais para conservar o sistema real, sem comprometê-lo, são muito elevados (FILHO, 2008).

Para identificação desses gases tóxicos pelos sensores de gases, são usados óxidos metálicos semicondutores como óxido de índio (In_2O_3), óxido de zinco (ZnO), dióxido de estanho (SnO_2), entre outros (TABASSUM; MISHRA; GUPTA, 2013). Usando esses óxidos na identificação, por exemplo, de H_2S , tem-se, durante o processo de reação química entre o agente tóxico e o óxido metálico, a formação de sulfetos metálicos (PATNAIK, 2003). Dentre os tipos de sensores ópticos, os sensores baseados em Ressonância de Plasmons de Superfície são dispositivos fotônicos que permitem analisar variáveis envolvidas no acoplamento da onda de superfície, excitada na interface metal-dielétrico (HOMOLA, 2006). O fenômeno de ressonância de plasmons de superfície são oscilações coletivas de elétrons, que ocorrem na interação da luz com elétrons livres do metal, na interface metal-dielétrico, obtendo, com isso, ondas de plasmons de superfície que se propagam ao longo da interface metal-dielétrico (AGRANOVICH, 2012).

Baseado na necessidade de controle do gás H_2S , por causa da natureza tóxica e inflamável, propõe-se, nessa dissertação, um dispositivo sensor de gás H_2S que usa o efeito de ressonância de plasmons de superfície (RPS) numa fibra óptica tipo-D com metal e óxido metálico. Realizamos a caracterização do dispositivo através de simulações computacionais. Além disso, é feita uma análise com outros materiais metálicos no dispositivo, para comparação de desempenho. Os resultados da simulação computacional são comparados com um modelo analítico, que faz uso das equações de Fresnel. O *software* utilizado para

o desenvolvimento da modelagem computacional é o COMSOL *Multiphysics*. Uma das vantagens do dispositivo é que possibilita fazer uso do Refletômetro óptico no Domínio do Tempo (*Optical Time Domain Reflectometry* - OTDR), método comercial mais usado na avaliação e manutenção das redes de fibras ópticas. Sobretudo, através dessa técnica, é possível realizar medidas in situ de vários parâmetros da fibra.

1.2 Organização da Dissertação

Além deste capítulo de introdução, esta Dissertação está organizada em mais cinco capítulos. Os demais capítulos estão apresentados como:

- No capítulo 2, são destacados sensores para detecção de H_2S . Além disso, é apresentada de maneira geral a importância dos sensores não ópticos e ópticos para a sociedade. São destacados os sensores à fibra óptica e são apresentadas algumas aplicações sobre sensores à fibra óptica baseados em RPS;
- No capítulo 3, é feito o estudo cinético da reação química. Além disso, é destacada a formulação de Arrhenius e a Teoria do Estado de Transição como a forma de determinar a constante de velocidade da reação. Finalmente, é feito o estudo de reações heterogêneas não catalisadas com o objetivo de determinar o tempo de reação;
- No capítulo 4, é apresentada a modelagem computacional do elemento transdutor do sensor óptico de detecção do gás H_2S usando o *software* COMSOL *Multiphysics*. É feita uma descrição quantitativa da Refletância a partir da formulação de Fresnel. Também é apresentado o método numérico utilizado pelo COMSOL *Multiphysics*, bem como, o módulo para estudar a propagação de ondas eletromagnéticas com frequências no domínio óptico;
- No capítulo 5, são mostrados os resultados da modelagem computacional do elemento transdutor do sensor óptico de detecção do gás H_2S . Além disso, é feito um comparativo entre os resultados do modelo analítico e do método numérico. Por fim, são mostradas as características de resposta do espectro de RPS para diferentes concentrações de gás H_2S ;
- No capítulo 6, são apresentadas as conclusões desta dissertação e as propostas para atividades futuras.

2 SENSORES PARA DETECÇÃO DO GÁS H_2S

O objetivo deste capítulo é fazer uma revisão da literatura sobre sensores para detecção de H_2S , em que serão abordados os seguintes aspectos gerais; na Seção 2.1 é apresentada de maneira geral a importância dos sensores não ópticos e ópticos para detecção de gases. Em seguida, na Seção 2.2, são destacados os sensores à fibra óptica. Por fim, na Seção 2.3 são apresentadas algumas aplicações sobre sensores à fibra óptica baseados em ressonância de plásmons de superfície.

2.1 Sensores não Ópticos e Ópticos para Detecção do Gás H_2S

Sensores ópticos é uma das tecnologias que mais rapidamente vem se expandindo nos últimos anos (CALDAS, 2003). Essa indicação foi dada por vários grupos de pesquisa ligados a sensores ópticos em todo o mundo (HAUS, 2010). Desde o século XX, os sensores ópticos desempenham um papel muito importante em diversas aplicações, como sensores empregados para medir deslocamentos, deformação mecânica, posição, pressão, aceleração, ângulo, rotação, nível de líquido, radiação ionizante, campo elétrico, campo magnético, campo acústico, corrente elétrica, tensão elétrica, temperatura, e outros (DAKIN; CULSHAW, 1997; KITAGAWA; HAYASHI, 1985; HAUS, 2010; UDD, 1994; NASCIMENTO, 2013).

Para sensores de detecção de sulfeto de hidrogênio (H_2S), há inúmeros relatos na literatura e que podem ser classificados em três grupos: eletroquímicos, semicondutores óxidos metálicos e ópticos. A seguir, na Subseção 2.1.1 tem-se uma revisão da literatura a respeito de sensores não ópticos para detecção de sulfeto de hidrogênio.

2.1.1 Sensores não Ópticos para Detecção do Gás H_2S

Os sensores não ópticos, que são baseados em propriedades eletroquímicas, podem ser classificados em duas classes de acordo com seu princípio de funcionamento, os amperométricos e os potenciométricos (WANG; YAN et al., 2002; YU et al., 2002). Os sensores amperométricos são aqueles em que a interação entre o analito e o material condutor produz uma alteração na corrente elétrica que é proporcional a concentração do analito (é a substância ou componente químico, em uma amostra, que é alvo de análise) (WANG; YAN et al., 2002).

A Figura 1, mostra o dispositivo amperométrico que envolve uma célula eletroquímica operada no modo de bombeamento, governada pela Lei de Faraday, na qual, uma corrente elétrica passando através de um condutor iônico, transporta fluxo de elétrons (PORTELLA, 1997). A direção do fluxo de elétrons depende das propriedades do analito e pode ser controlada pela aplicação de um potencial elétrico no eletrodo. Uma célula amperométrica pode conter dois ou três eletrodos (THÉVENOT et al., 2001; WANG et al., 2008).

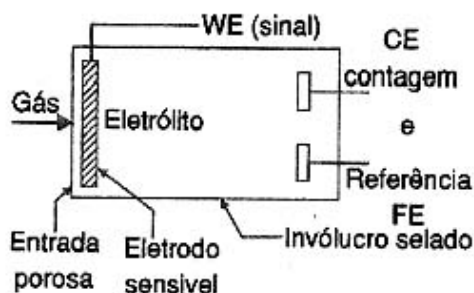


Figura 1: Estrutura esquemática do sensor amperométrico para detecção de gases.

Fonte: Adaptado de (PORTELLA, 1997)

A outra classe de sensores eletroquímicos para detecção de sulfeto de hidrogênio são os potenciométricos, ilustrado na Figura 2, que se baseiam na medição da alteração da diferença do potencial elétrico entre eletrodo indicador e o de referência ou dois eletrodos de referência separados por uma membrana seletiva permeável, em que não há fluxo de corrente significativa entre eles (THÉVENOT et al., 2001; MOOS et al., 2009). Isto é, o funcionamento ocorre pelo aparecimento de um potencial na interface eletrodo-solução, que é dependente de uma das substâncias envolvidas.

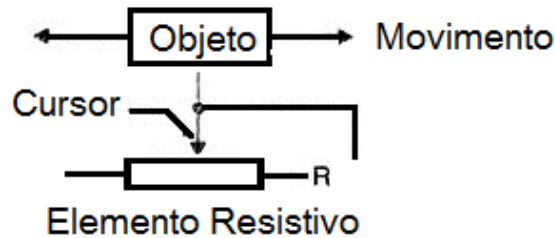


Figura 2: Estrutura esquemática do sensor potenciométrico para detecção de gases.

Fonte: Adaptado de (MOOS et al., 2009)

O material dos eletrodos é desenvolvido exclusivamente para cada gás, de modo a catalisar a reação. Especificamente, para o H_2S , eletrodos de platina, materiais poliméricos e cerâmicos têm sido apresentados para quantificação de níveis de H_2S com sensibilidade da ordem de centenas de ppb (parte por bilhão) e tempo de resposta em torno de poucos segundos (REARICK et al., 2005; TSAI; KUMAR; ZEN, 2006). Além disso, outras vantagens desse sensor são o baixo custo e tamanho miniaturizado. Contudo, a principal desvantagem dele é a grande influência da temperatura nas medidas, o que limita a sua utilização em aplicações de campo (PANDEY; KIM; TANG, 2012).

Outro caso de sensores não ópticos utilizados para monitoramento do gás H_2S é o de sensores semicondutores óxidos metálicos na forma de filmes finos. Esse tipo de sensor apresenta algumas vantagens, tais como; baixo custo, tamanho compacto, baixo consumo de energia e construção simples (Chowdhuri, Gupta e Sreenivas, 2003; Fang et al., 2000).

Os sensores semicondutores se baseiam na variação da resistência elétrica dos semicondutores após interação do analito com a superfície contendo o elemento sensor. Na presença do gás o óxido metálico gera uma dissociação do gás, promovendo uma transferência de elétrons. Um par de eletrodos colocado em contato com o óxido metálico mede a mudança da condutividade do mesmo, produzindo um sinal proporcional a concentração (CAPONE et al., 2003). Materiais como SnO_2 , CuO , ZnO e Fe_2O_3 têm sido utilizados nesses sensores (KIM et al., 2012a, 2012b; RAHMAN et al., 2011). No entanto, a baixa sensibilidade, seletividade e dificuldade na reprodutibilidade são as grandes desvantagens desse tipo de sensor (ARCHANJO, 2009). A Figura 3 ilustra um esquema desse tipo de sensor.

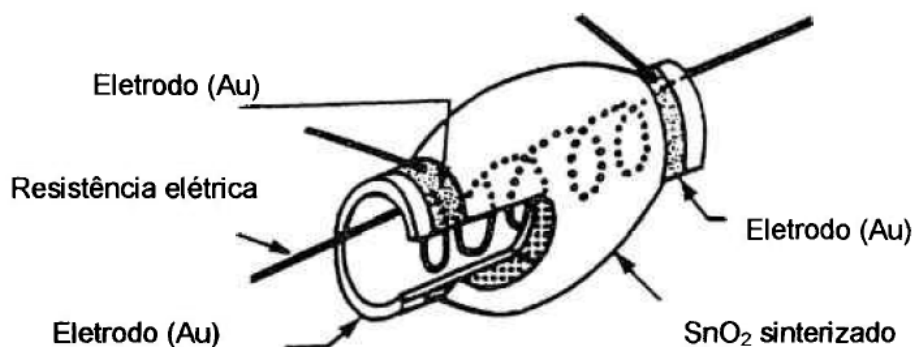


Figura 3: Estrutura esquemática do sensor semicondutor para detecção de gases.

Fonte: Adaptado de (PORTELLA, 1997)

Nos últimos anos os sensores convencionais não ópticos começaram, para algumas aplicações, a serem substituídos por sensores ópticos (DAKIN; CULSHAW, 1997; DOEBELIN; MANIK, 2007; CALDAS, 2003). Sendo assim, na Subseção 2.1.2 será feita uma revisão da literatura a respeito dos sensores ópticos para monitoramento de H_2S .

2.1.2 Sensores Ópticos para Detecção do Gás H_2S

Os sensores ópticos em geral apresentam como principais características; baixa susceptibilidade a interferência eletromagnética, baixa inércia térmica e mecânica, não produzem centelhamento, possuem altas sensibilidade e faixa dinâmica, suportam altas temperaturas, não sofrem oxidação ou corrosão, etc (PALLAS-ARENY; WEBSTER, 2001; DOEBELIN; MANIK, 2007). A baixa susceptibilidade a interferência eletromagnética torna esse tipo de sensor adequado para aplicações industriais e em linhas de transmissão de energia elétrica (PALLAS-ARENY; WEBSTER, 2001). O fato de não produzir centelhamento faz com que sensores ópticos sejam dispositivos seguros para trabalhar em ambientes explosivos com gases inflamáveis, por exemplo o sulfeto de hidrogênio (DAKIN; CULSHAW, 1997; YAO; ASAWA, 1983).

Além disso, os sensores ópticos são de uma grande versatilidade devido ao elevado número de parâmetros independentes que caracterizam a radiação, por exemplo; intensidade, comprimento de onda, frequência, fase e polarização, todos esses são potencialmente sensíveis a certas grandezas físicas, como; temperatura, pressão entre outras (DAKIN; CULSHAW, 1997; CALDAS, 2003).

Para análises em que o objetivo é conhecer a quantidade total de compostos reduzidos de enxofre, por exemplo o H_2S , os métodos ópticos são preferíveis devido ao potencial

de baixo custo do equipamento e miniaturização, simplicidade de uso e operacionalidade (TODA et al., 2004). Os sensores ópticos podem ser separados em duas classes: os diretos, que utilizam uma propriedade óptica intrínseca da substância ou componente químico, absorvância ou fluorescência, e os indiretos, que se baseiam em reações químicas de substâncias com compostos que possuem propriedades ópticas (LIMA et al., 2009).

Um método bastante usado na detecção de gases é baseado na absorção de energia. Onde as moléculas de gás absorvem radiação apenas em certos comprimentos de onda, sejam eles na região do visível, infravermelho ou ultravioleta (SCHAEFFER, 2004). Especificamente, a espectroscopia no infravermelho trata das variações de energia molecular associadas às transições vibracionais devido à absorção ou emissão de um fóton, que não é suficientemente energético para causar uma transição eletrônica (LIMA et al., 2009). A Tabela 1 apresenta alguns trabalhos que utilizam métodos diretos na quantificação de H_2S .

Tabela 1: Utilização de sensores ópticos diretos na quantificação de H_2S

Fonte: Adaptado de (CIAFFONI; PEVERALL; RITCHIE, 2011)

Técnica	λ (nm)	H_2S (ppm)	Cam. óptico (m)	Referências
DFB-laser-diodo	1570	10	5	(WELDON et al., 1995)
DFB-laser-diodo	1577,3	4	1	(MODUGNO et al., 1998)
DFB-laser-diodo	1580	0,7	18	(CIAFFONI et al., 2008)
DFB-laser-diodo	1571,6	0,67	1800	(CHEN et al., 2008)

É possível encontrar na literatura alguns trabalhos que utilizam, principalmente, fontes de laser de alta intensidade e longos caminhos ópticos, como base de sensoriamento direto de H_2S em matrizes gasosas. Um exemplo, é o trabalho de Chen e Colaboradores (CHEN et al., 2008), que faz uso de uma célula gasosa com caminho óptico efetivo de 1,8 km acoplada a uma fonte de diodo laser operando em 1571,6 nm. O método desenvolvido possui limite mínimo de detecção de 0,67 ppm.

Dado que certos parâmetros de linha (tais como a intensidade de linha e os coeficientes de alargamento de pressão) de H_2S não estão disponíveis em base de dados espectroscópicos para a região espectral explorada no trabalho de Chen e Colaboradores (CHEN et al., 2008), eles realizaram estudos espectroscópicos sobre a intensidade de absorção de linha com espectroscopia de absorção direta. A Figura 4 mostra o perfil do espectro de absorção na região do infravermelho próximo para o gás H_2S com caminho óptico efetivo de 100 m apresentado por Chen e Colaboradores (CHEN et al., 2008).

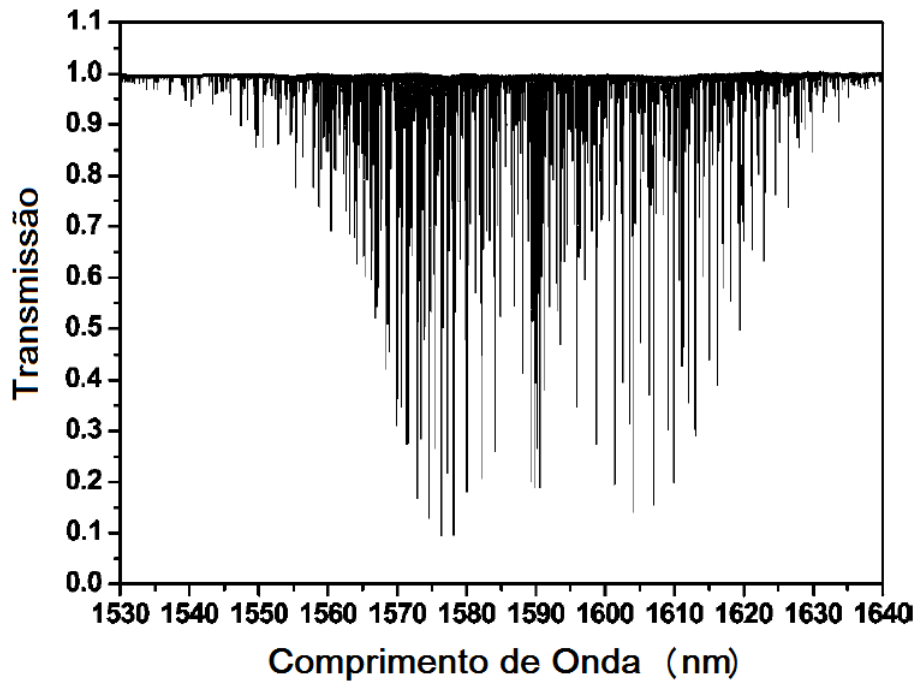


Figura 4: Espectro de absorção direta de alta resolução de H_2S na região de 1530-1640 nm ($6097,5 - 6535,9 cm^{-1}$) com caminho óptico efetivo de 100 m.

Fonte: (CHEN et al., 2008)

Note que é possível observar no trabalho de Chen e Colaboradores (CHEN et al., 2008), que na região de comprimento de onda de 1550 nm a absorção é pequena em comparação com a absorção para comprimentos de onda maiores. Sendo assim, a utilização dessas técnicas de absorção no infravermelho na detecção direta de compostos gasosos em concentração menores que unidades de ppm (partes por milhão), implica no uso de células gasosas de longo caminho óptico para ter uma resposta óptica aceitável. Por isso, essa técnica é pouco viável na perspectiva de miniaturização para aplicação em campo.

2.2 Sensores à Fibra Óptica

A fibra óptica é considerada uma das invenções mais significativas do século XX. Surgiu para se tornar de modo inegável o meio mais importante de transmissão de dados, revolucionando as telecomunicações e a ciência óptica (KAO; HOCKHAM, 1986; YIN; RUFFIN, 2002). Com a invenção do laser, em 1958, e posteriormente em 1960 com a sua primeira realização prática, os esforços em desenvolver novas pesquisas no campo das

comunicações ópticas tiveram um novo impulso (UDD; SPILLMAN, 2011; FIDANBOYLU; EFENDIOGLU, 2009).

As fibras ópticas ocasionaram uma grande revolução, principalmente na área de telecomunicação, onde seu uso multiplicou a capacidade de transmissão de dados em milhares de vezes, com baixas perdas associadas ao tráfego de dados, e também à capacidade de detectar e monitorar em lugares de difícil acesso (UDD; SPILLMAN, 2011). Adicionalmente, as técnicas de monitoramento à base de fibras ópticas têm vantagens, como simplicidade, versatilidade, segurança, baixo peso e confiabilidade (MARTINS-FILHO et al., 2007).

O uso de fibra óptica revelou-se um dos melhores recursos tecnológicos utilizados nas telecomunicações (GRATTAN; SUN, 2000). No contexto de sensoriamento, paralelamente a estes desenvolvimentos, a tecnologia de sensor à fibra óptica tem sido um grande utilizador de tecnologia associada à indústria de comunicações optoeletrônicas e de fibra óptica (UDD; SPILLMAN, 2011; KROHN, 1986).

Como as aplicações de sensores à fibra óptica continuam crescendo, essa tecnologia assume uma posição cada vez mais proeminente no mercado de sensores, devido a sua relevância no desenvolvimento de novas técnicas de monitoramento para futuras aplicações (UDD; SPILLMAN, 2011). Os sensores à fibra óptica podem ser divididos em duas categorias, como ilustrados na Figura 5: os extrínsecos e os intrínsecos.

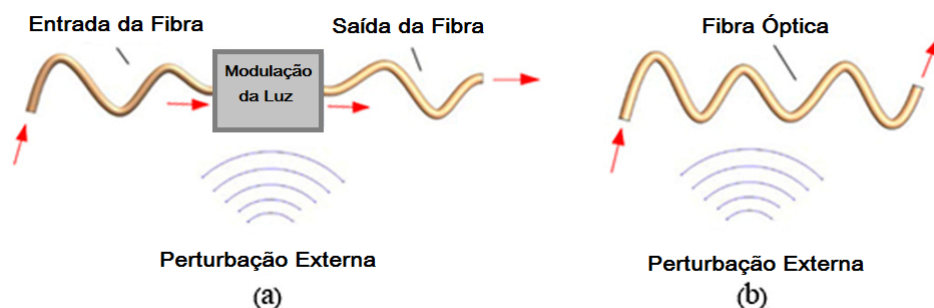


Figura 5: Esquema geral do sensor à fibra óptica (a) extrínseco e/ou híbridos (b) intrínseco.

Fonte: (UDD; SPILLMAN, 2011; CHONG; AZIZ; HARUN, 2013)

Os sensores à fibra óptica extrínsecos distinguem-se pela característica de que a detecção ocorre numa região externa à fibra (UDD; SPILLMAN, 2011; CUNHA, 2007). Sendo assim, a fibra óptica é usada como canal óptico de transporte da radiação eletromagnética até o ambiente de monitoramento (UDD; SPILLMAN, 2011).

Os sensores híbridos são também sensores extrínsecos, são semelhantes e podem ser pensados como um sensor de "caixa preta" para o qual as fibras são usadas para trans-

portar a radiação para a caixa e depois transportar a informação de volta, ou seja, a radiação óptica transportada pela fibra óptica é convertida em sinal elétrico que será depois codificada (UDD; SPILLMAN, 2011). Este tipo de sensor não é totalmente óptico (UDD; SPILLMAN, 2011).

Para os sensores intrínsecos, a detecção ocorre diretamente na fibra óptica, portanto, alterando uma ou mais propriedades da radiação guiada na fibra (UDD; SPILLMAN, 2011). Sendo assim, o elemento sensor é a própria fibra.

Outra classe, dentre a grande diversidade de sensores à fibra óptica, que vem ganhando um notório destaque no sensoriamento óptico, é o de sensores à fibra óptica baseados no fenômeno de ressonância de plásmons de superfície (RPS). É importante ressaltar que essa categoria de sensores será a base para o entendimento da contribuição científica desta dissertação.

2.2.1 Sensores de Ressonância de Plásmons de Superfície (RPS)

O desenvolvimento de sensores à fibra óptica baseados no fenômeno de ressonância de plásmons de superfície (RPS) começou no início da década de 90. Os primeiros trabalhos sobre sensores RPS de fibra óptica foram o propostos por Villuendas e Palayo (VILLUENDAS; PELAYO, 1990). Eles apresentam resultados experimentais de sensibilidade e dinâmica na medição da concentração de sacarose em solução aquosa. Posteriormente, outro sensor baseado em RPS da excitação na ponta de uma fibra de modo único foi relatado, se baseava na análise do estado de polarização do feixe refletido (MARIA; MARTINELLI; VEGETTI, 1993).

De modo simultâneo, Jorgenson e Yee (JORGENSEN; YEE, 1993), relatam um trabalho teórico e experimental sobre um sensor químico de fibra óptica baseado em RPS. O sensor foi fabricado numa fibra óptica multimodo, foi usado uma fonte de luz branca em vez de uma monocromática (JORGENSEN; YEE, 1993). O sensor proposto por eles foi capaz de detectar as mudanças nos parâmetros como índice de refração, espessura de filme e índice de refração do filme (SHARMA; JHA; GUPTA, 2007).

A incorporação das fibras ópticas no sistema de sensor de ressonância de plásmons de superfície, é baseada no guiamento da radiação nas fibras ópticas, e também é baseada na reflexão interna total (SHARMA; JHA; GUPTA, 2007), uma vez que é comum usar um prisma no sistema de sensor RPS para gerar a reflexão na interface prisma-metal. Portanto, o prisma de acoplamento usado na teoria básica de RPS pode ser satisfatoriamente

substituído (dependendo da geometria da fibra e onde é feita a interface metal-dielétrico) pelo núcleo de uma fibra óptica para projetar um sensor RPS de fibra óptica (SHARMA; JHA; GUPTA, 2007).

Entre outras razões importantes da fibra óptica que à diferencia do prisma, são as vantagens como designe simples e flexível, sistema de sensor miniaturizado e capacidade de sensoriamento remoto (SHARMA; JHA; GUPTA, 2007; MISHRA; BHARDWAJ; GUPTA, 2015).

Em geral, dependendo da abertura numérica da fibra e do comprimento de onda da luz, a reflexão interna total ocorre para os raios que se propagam com um ângulo entre o ângulo crítico, até aproximadamente 90° (SHARMA; JHA; GUPTA, 2007; MISHRA; BHARDWAJ; GUPTA, 2015). Então, é gerado o campo evanescente, que excita os plásmons de superfície na interface de camada de metal-dielétrico. Este acoplamento do campo evanescente com plásmons de superfície depende fortemente do comprimento de onda da luz, dos parâmetros das fibras, da geometria da fibra e das propriedades da camada metálica (SHARMA; JHA; GUPTA, 2007).

É possível excitar plásmons de superfície de várias formas, incluindo grades de difração metálicas (FONTANA; PANTELL; STROBER, 1990; FONTANA, 2004; JORY; VUKUSIC; SAMBLES, 1994), fibras ópticas metalizadas (JORGENSEN; YEE, 1993) e com emprego das configurações de Otto (OTTO, 1975) e Kretschmann (KRETSCHMANN, 1971), ilustradas na Figura 6.

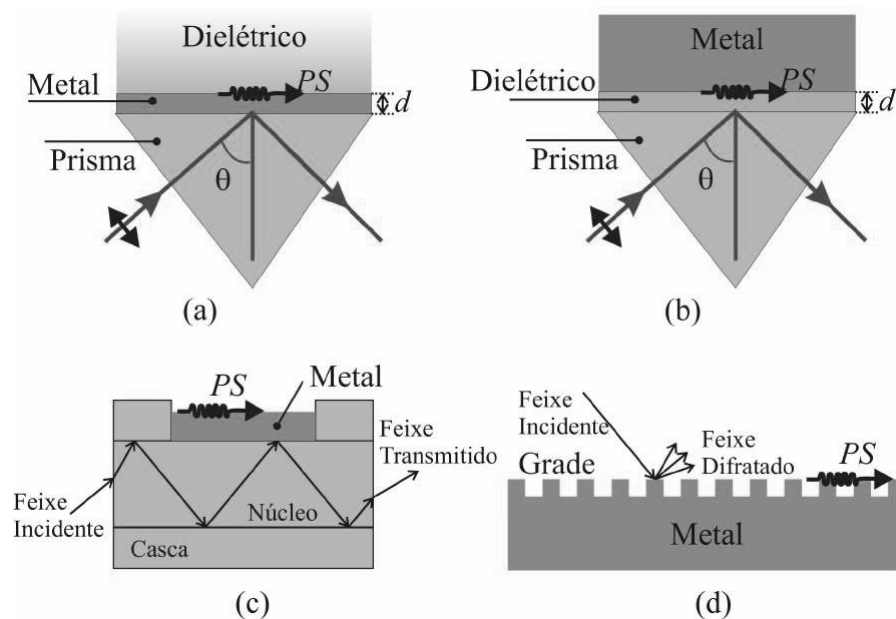


Figura 6: Configuração para excitação de plásmons de superfície (a) de Kretschmann (b) Otto (c) fibra óptica e (d) grade de difração.

Fonte: (CAVALCANTI, 2013)

Nas configurações de Kretschmann e Otto, ilustradas na Figura 6 (a) e (b), tem-se uma interface meta-dielétrico e outra dielétrico-metal, respectivamente (FONTANA, 2004; JORY; VUKUSIC; SAMBLES, 1994). Conforme ilustrado na Figura 6 (c), na fibra óptica a casca é removida e um filme metálico é depositado sobre o núcleo da fibra. Nessa configuração o núcleo da fibra aumenta o número de onda do feixe de entrada da fibra e possibilita a excitação de plásmons de superfície (FONTANA, 2004; CAVALCANTI, 2013). Na grade de difração, a modulação da superfície periódica da grade adiciona ou subtrai múltiplos inteiros do número de onda da grade àquele da onda incidente, o que permite o acoplamento com o plasmon de superfície ilustrada na Figura 6 (d) (FONTANA, 2004; OLIVEIRA, 2004; CAVALCANTI, 2013).

Pela solução das equação de Maxwell, pode-se também mostrar que a constante de propagação de onda de plásmon de superfície k_{SP} é contínuo através da interface paralela metal-dielétrico (SHARMA; JHA; GUPTA, 2007; RAETHER, 1988); o número de onda k_{SP} depende tanto da permissividade do meio metálico ϵ_m quanto da permissividade do meio dielétrico ϵ_d , a magnitude do vetor de onda do SP (SHARMA; JHA; GUPTA, 2007; RAETHER, 1988; FONTANA, 2004), é dado por:

$$k_{SP} = k_0 \left(\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d} \right)^{1/2}, \quad (2.1)$$

em que k_0 é o número de onda no vácuo do campo incidente dado por $k = \frac{2\pi}{\lambda}$. É possível obter uma condição de ressonância, se a componente paralela à interface do vetor de onda da radiação incidente k_x , for igual à do vetor de onda do Plásmon de Superfície (RAETHER, 1988), tem-se;

$$k_x = k_{SP} = k_0 \left(\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d} \right)^{1/2}, \quad (2.2)$$

essa é a condição necessária para se obter a ressonância de plásmons de superfície (RPS) (RAETHER, 1988). De forma geral, essa componente do vetor de onda da luz incidente (RAETHER, 1988), é definida por:

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sin \theta_0 \pm \Delta k_x, \quad (2.3)$$

em que ω é a frequência de propagação, c é a velocidade da luz no vácuo, θ_0 é o ângulo de incidência da luz e Δk_x é uma perturbação que está atrelada ao perfil da superfície

da interface entre os meios metálico e dielétrico (RAETHER, 1988).

No caso de uma superfície lisa não ocorre perturbação, sendo assim, $\Delta k_x = 0$, e o acoplamento da onda incidente com o plásmom de superfície acontece mediante o ajuste do ângulo de incidência θ_0 ou do comprimento de onda λ (RAETHER, 1988). Para a situação com uma grade de difração ocorre a perturbação, devido às ordens de difração da grade $m = 1, 2, \dots$, de modo que $\Delta k_x = m \frac{2\pi}{\Lambda}$, em que Λ é a periodicidade da grade (RAETHER, 1988).

2.3 Sensor à Fibra Óptica baseado em Ressonância de Plásmons de Superfície para Detecção do Gás H_2S

Muitas investigações tem incidido sobre pesquisas a respeito da detecção e controle de vários gases nocivos e tóxicos (MISHRA; BHARDWAJ; GUPTA, 2015), tais como H_2S , CO , NH_3 , SO_x , NO_x , álcool e hidrocarbonetos (RAMGIR et al., 2011). Para esses casos, são usados alguns dos semicondutores óxido metálicos, como In_2O_3 , ZnO e SnO_2 , que são amplamente utilizados como elementos transdutores para sensores de gases tóxicos (GUPTA; JOSHI; KAUR, 2010; PATIL et al., 2011).

Na detecção do gases por efeito de RPS, as camadas de ouro (Au) ou prata (Ag) são geralmente utilizadas para proporcionar elétrons livres para excitar ondas de plasmons de superfície (TABASSUM; MISHRA; GUPTA, 2013; MITSUSHIO; MIYASHITA; HIGO, 2006). No entanto, esses dois metais são caros, e deles, a prata é quimicamente instável por causa da sua oxidação quando exposto ao oxigênio (TABASSUM; MISHRA; GUPTA, 2013). Além desses metais, o cobre também tem sido utilizado para a excitação de ondas de plasmons de superfície (MITSUSHIO; MIYASHITA; HIGO, 2006). Diferentemente do ouro e da prata, o cobre é de baixo custo financeiro, mas tem a desvantagem de ser quimicamente reativo, isto é, possui grande tendência de perder elétrons e, portanto, uma camada de proteção é necessária para evitar a sua oxidação (TABASSUM; MISHRA; GUPTA, 2013; MITSUSHIO; MIYASHITA; HIGO, 2006).

Em 2013, Tabassum e Colaboradores (TABASSUM; MISHRA; GUPTA, 2013) propuseram experimentalmente um sensor à fibra óptica para detecção de gás sulfeto de hidrogênio (H_2S) baseado no fenômeno de ressonância de plásmons de superfície (RPS), com um revestimento de uma camada metálica e uma camada fina de óxido de zinco (ZnO). Esta camada de óxido de zinco é depositada sobre a camada de cobre (Cu) para suportar plasmons de superfície na interface metal-dielétrico à temperatura ambiente (PITARKE et

al., 2006), e para proteger a camada metálica da oxidação, além de reagir com o gás H_2S (TABASSUM; MISHRA; GUPTA, 2013; DAS et al., 2010)

Tabassum e Colaboradores otimizaram a espessura da camada de cobre de modo a atingir mínima potência transmitida nas condições de ressonância (TABASSUM; MISHRA; GUPTA, 2013). A espessura otimizada relatada para o cobre é de 40 nm (SINGH; MISHRA; GUPTA, 2013; TABASSUM; MISHRA; GUPTA, 2013). Esta corresponde à máxima transferência de energia da luz de excitação para os plásmons de superfície.

Como já foi citado, o transdutor é configurado utilizando uma camada metálica de cobre, e uma camada de óxido de zinco adicional sobre a camada de cobre, utilizada para a detecção do gás, por meio da RPS (TABASSUM; MISHRA; GUPTA, 2013). A Figura 7 apresenta um diagrama esquemático da configuração experimental do sensor de gás H_2S à fibra óptica.

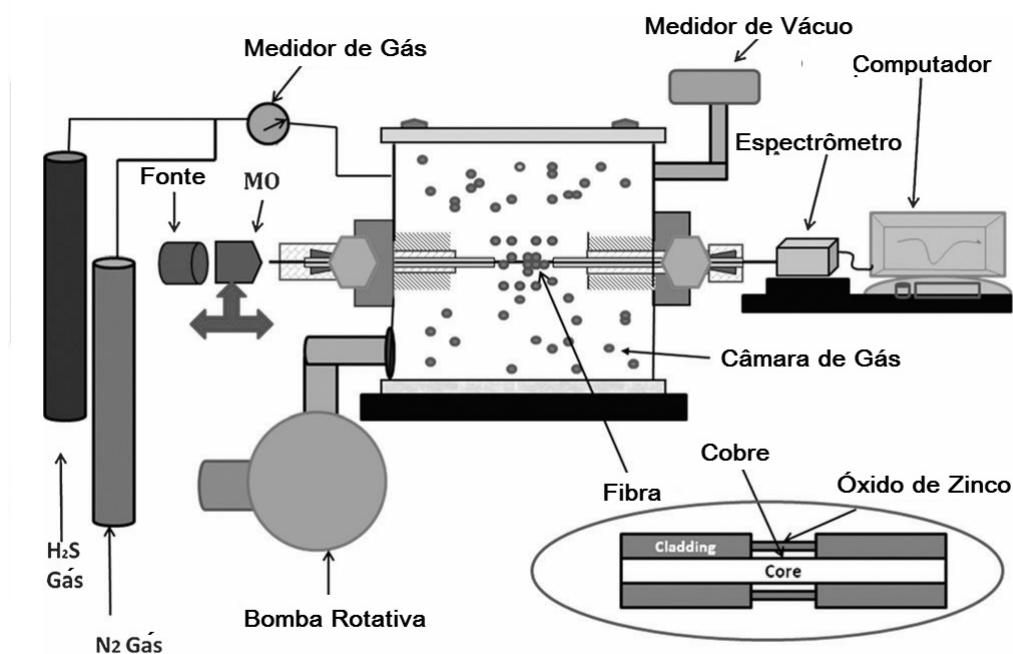


Figura 7: Diagrama esquemático da instalação experimental de detecção de gás H_2S .

Fonte: (TABASSUM; MISHRA; GUPTA, 2013)

Para o estudo experimental do sensor, é fixado o transdutor no interior da câmara de gás, essa câmara de gás tem uma facilidade inerente para a entrada e saída de gás. Para evacuar o gás da câmara, uma bomba rotativa é ligada à câmara (TABASSUM; MISHRA; GUPTA, 2013). Após cada medição do gás H_2S , a câmara é evacuado pela bomba rotativa

para remover os gases residuais no interior da câmara. Para a medição da pressão de vácuo no interior da câmara, um indicador de vácuo é ligado ao circuito da bomba rotativa (TABASSUM; MISHRA; GUPTA, 2013). Na montagem experimental, é anexado o N_2 , que é necessário para remover gases indesejados do interior da câmara. Os cilindros de gás são ligados à câmara por tubos de aço (TABASSUM; MISHRA; GUPTA, 2013).

Ainda na Figura 7, para a fabricação do transdutor, é removido cerca de 1cm de revestimento (casca da fibra) na porção média da 24cm de comprimento de fibra de sílica (TABASSUM; MISHRA; GUPTA, 2013). Após a remoção do revestimento, alguns procedimentos foram realizados: o transdutor é limpo com acetona e posteriormente com metanol (TABASSUM; MISHRA; GUPTA, 2013), em seguida, é depositado o filme fino de cobre, com 40 nm de espessura, e por fim, o filme de óxido de zinco de 10 nm de espessura (TABASSUM; MISHRA; GUPTA, 2013).

Na investigação experimental ilustrada na Figura 7, a concentração de H_2S no interior da câmara é variada no intervalo de 10 – 100 ppm (TABASSUM; MISHRA; GUPTA, 2013). Para analisar o espectro de RPS em comprimentos de onda, é utilizada uma fonte banda larga. A luz dessa fonte é guiada na fibra multimodo até o espectrômetro conectado à fibra e ao computador para a aquisição dos dados (TABASSUM; MISHRA; GUPTA, 2013).

A Figura 8 apresenta os resultados para os comprimentos de onda de ressonância correspondentes a diferentes concentrações de sulfeto de hidrogênio que são determinados a partir dos espectros (TABASSUM; MISHRA; GUPTA, 2013).

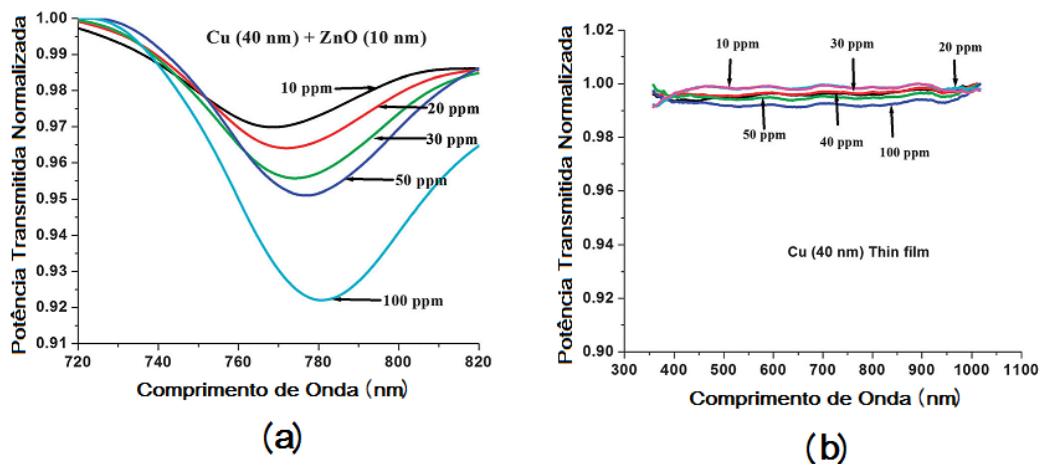


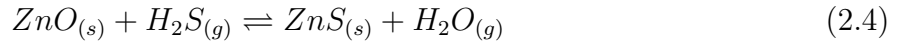
Figura 8: Espectros de RPS da sonda de fibra óptica para diferentes concentrações de gás H_2S (A) sonda tem camadas de cobre (40 nm) e de óxido de zinco (10 nm) (B) apenas com a camada de cobre (40 nm).

Fonte: (TABASSUM; MISHRA; GUPTA, 2013)

Na Figura 8 (a), pode ser observado que, com o aumento da concentração de H_2S , a curva de RPS é deslocada para comprimentos de onda próximos do infravermelho, isso é devido a alterações na constante dielétrica do óxido de zinco quando exposto ao gás H_2S (RAMGIR et al., 2011; KAUR et al., 2008; SHAKTI; GUPTA, 2010).

A Figura 8 (b), mostra a variação da potência transmitida normalizada em função do comprimento de onda, quando o transdutor apresenta apenas uma película de cobre (RAMGIR et al., 2011). Note que o H_2S entra em contato com a película de cobre, sem produzir o efeito de RPS no espectro da potência transmitida normalizada. Isso mostra que a mudança na constante dielétrica da película de ZnO é a única razão para a detecção de gás sulfeto de hidrogênio (TABASSUM; MISHRA; GUPTA, 2013).

Tabassum e Colaboradores (TABASSUM; MISHRA; GUPTA, 2013) também observaram que, quando o H_2S entra em contato com o óxido de zinco, as propriedades elétricas, ópticas e químicas da camada de óxido de zinco sofrem uma mudança (RAMGIR et al., 2011; KAUR et al., 2008; SHAKTI; GUPTA, 2010). A razão para isso surge a partir da seguinte reação:



A reação química da Eq. 2.4 forma uma camada de ZnS sobre a superfície do ZnO o que, por sua vez, resulta na alteração da constante dielétrica do filme ZnO revestida sobre o sensor. Essa produção de ZnS produz o deslocamento do espectro de RPS, que depende proporcionalmente da concentração de H_2S (TABASSUM; MISHRA; GUPTA, 2013).

Visto que não é apresentada na literatura uma análise computacional que explique o comportamento das curvas experimentais apresentadas no trabalho de Tabassum e Colaboradores (TABASSUM; MISHRA; GUPTA, 2013), esta dissertação propõe a análise computacional deste tipo de estrutura para a detecção de H_2S . Sendo assim, esta dissertação contribui através de uma modelagem computacional do sensor à fibra óptica para identificação do gás H_2S usando o efeito de ressonância de plasmons de superfície numa fibra óptica tipo-D com metal e óxido metálico. A estrutura proposta nessa dissertação é diferente da estrutura de Tabassum e Colaboradores. Logo, espera-se resultados diferentes.

3 ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO QUÍMICA

Cinética química estuda a rapidez das reações químicas, bem como os fatores que a influenciam (ATKINS; JONES, 2009). O estudo da cinética química da reação que ocorre no sensor de H_2S proposto, é importante para a determinação de parâmetros como a velocidade e o tempo de reação química. Na Seção 3.1 é apresentado de maneira geral o estudo cinético da reação química. Na Seção 3.2 através da Equação de Arrhenius, é destacado uma maneira de determinação da constante de velocidade de uma reação química. Na Seção 3.3 também é apresentado uma forma de determinação da constante de velocidade da reação por meio da Teoria do Estado de Transição. Por fim na Seção 3.4 é apresentado o estudo de reações heterogêneas não catalisadas com o intuito de determinar o tempo de reação.

3.1 Cinética Química

A cinética química lida com as taxas de reações químicas, fatores que influenciam as taxas e a explicação das taxas em termos dos mecanismos de reação de processos químicos (UPADHYAY, 2007). No equilíbrio químico, as relações de energia entre os reagentes e os produtos são governadas pela termodinâmica sem se referirem aos estados intermediários ou ao tempo (UPADHYAY, 2007). Na cinética química, a variável de tempo é introduzida e a taxa de mudança de concentração de reagentes ou produtos é em relação ao tempo (UPADHYAY, 2007).

Sendo assim, cinética química determina quantitativamente a taxa de reação química e os fatores de que dependem dela (UPADHYAY, 2007). Assim, quando se analisa a taxa de uma reação química, observa-se a taxa na qual os reagentes são consumidos, ou de forma equivalente a taxa em que os produtos são formados (UPADHYAY, 2007). Continuando a análise quantitativa, em seguida, são definidos os termos como taxa, constante de taxa, ordem etc. na Subseção 3.1.1 antes de entrar em detalhes.

3.1.1 Taxa da Reação Química

A taxa ou velocidade de uma reação química pode ser expressa em termos de qualquer um dos reagentes ou qualquer um dos produtos da reação (UPADHYAY, 2007), ou seja, a taxa de consumo dos reagentes é igual a taxa de formação dos produtos. É possível definir a taxa de reação de maneiras significativas e úteis. Para isso, é preciso adotar uma série de definições de taxa da reação, todas inter-relacionadas (LEVENSPIEL, 1999). Se a taxa de variação no número de moles deste componente devido à reação for dn_i/dt , então, a taxa de reação nas suas várias formas é definida como se segue.

- Com base no volume unitário do fluido da reação:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{\text{número de moles}}{(\text{volume do fluido})(\text{tempo})} \quad (3.1)$$

- Com base na massa unitária do sólido em sistemas fluidos-sólidos:

$$r'_i = \frac{1}{W} \frac{dn_i}{dt} = \frac{\text{número de moles}}{(\text{massa do sólido})(\text{tempo})} \quad (3.2)$$

- Com base na superfície interfacial da unidade em sistemas de dois fluidos ou com base na superfície da unidade de sólido em sistemas de gás-sólido:

$$r''_i = \frac{1}{S} \frac{dn_i}{dt} = \frac{\text{número de moles}}{(\text{superfície})(\text{tempo})} \quad (3.3)$$

- Com base no volume unitário do sólido no sistema gás-sólido:

$$r'''_i = \frac{1}{V_s} \frac{dn_i}{dt} = \frac{\text{número de moles}}{(\text{volume do sólido})(\text{tempo})} \quad (3.4)$$

- Com base na unidade de volume do reator, diferente da taxa baseada no volume unitário de fluido:

$$r''''_i = \frac{1}{V_r} \frac{dn_i}{dt} = \frac{\text{número de moles}}{(\text{volume do reator})(\text{tempo})}. \quad (3.5)$$

Em sistemas homogêneos, o volume de fluido no reator é frequentemente idêntico ao volume do reator. Nesse caso, V e V_r são idênticos e as Equações 3.1 e 3.5 são utilizados indistintamente. Em sistemas heterogêneos, pode-se usar todas as definições apresentadas nas Equações 3.1 à 3.5, para a taxa de reação. A definição utilizada em qualquer situação particular é, portanto, uma questão de conveniência (LEVENSPIEL, 1999).

Para comparar as taxas de várias reações, o volume do sistema de reação deve ser

especificado e a velocidade de reação é expressa por unidade de volume (UPADHYAY, 2007), ou seja,

$$\text{Taxa da Reação} = -\frac{1}{V_{total}} \frac{dn_R}{dt} = \frac{1}{V_{total}} \frac{dn_P}{dt}, \quad (3.6)$$

em que n_R e n_P são os números de moles dos reagentes e produtos, respectivamente. Sendo assim, o reagente está sendo consumido, ou seja, a concentração do reagente diminui com o tempo. Assim, o sinal negativo na Equação 3.6 é inserido para que a taxa seja positiva numericamente (UPADHYAY, 2007).

3.1.2 Lei da Ação das Massas ou Lei Cinética

Para apresentar o estudo a respeito da constante cinética da reação, é importante ressaltar que a lei de taxa é uma expressão que relaciona a taxa de uma reação com as concentrações das espécies químicas presentes, que podem incluir reagentes, produtos e catalisadores (UPADHYAY, 2007; LEVENSPIEL, 1999).

Considerando a reação da Equação. 3.7 (UPADHYAY, 2007), é postulado que o mecanismo de controle de taxa envolve a colisão ou interação de uma única molécula do reagente A com uma única molécula do reagente B . Então, o número de colisões das moléculas dos reagentes A e B é proporcional à taxa de reação (LEVENSPIEL, 1999).



em que C e D são produtos e a, b, c e d são coeficientes estequiométricos.

A velocidade de uma reação, em dado instante e a cada temperatura, é proporcional ao produto das concentrações em quantidade de matéria dos reagentes (ATKINS; PAULA, 2004), que é dada na forma:

$$-r = k[A_{Conc}]^\alpha[B_{Conc}]^\beta, \quad (3.8)$$

em que k é definido com constante de velocidade, $[A_{Conc}]$ e $[B_{Conc}]$ são as concentrações molares, α e β são ordens ou graus (ATKINS; PAULA, 2004). Nas reações elementares as ordens são iguais aos próprios coeficientes ($\alpha = a$ e $\beta = b$) (LEVENSPIEL, 1999). Nas reações complexas ou não elementares as ordens são iguais aos coeficientes da etapa mais lenta da reação (UPADHYAY, 2007; LEVENSPIEL, 1999), ou seja, ocorrem em um conjunto

de etapas, chamado mecanismo de reação. Cada etapa é uma reação elementar e na soma algébrica das etapas, os compostos intermediários desaparecem na reação global (ATKINS; PAULA, 2004).

Quando um dos reagentes se encontra no estado sólido ou líquido, sua concentração não aparece na equação da Lei de Ação das Massas. Isso porque as colisões intermoleculares se dão na superfície do sólido, de modo que a velocidade da reação depende da superfície de contato e não da concentração (ATKINS; PAULA, 2004). Sendo assim, a taxa com que os reagentes são consumidos na reação mostrada na Equação 2.4, é dada por (UPADHYAY, 2007),

$$-r = k[H_2S_{Conc}]^\alpha. \quad (3.9)$$

Sobretudo, a Equação 3.9 pode ser relacionada com as Equações 3.1 - 3.5, à depender apenas da conveniência. Para a determinação da constante de velocidade k são apresentadas, nesta dissertação, duas formas mais comuns de determinação dessa constante: pelo método de Arrhenius Seção 3.2 e pela Teoria do Estado de Transição Seção 3.3.

3.2 Teoria de Arrhenius

A Equação 3.10 mostra a dependência da constante de velocidade da reação (taxa da reação) com a temperatura (T) (YOON, 2014; LOGAN, 1982). As moléculas da reação colidem entre si com certa energia para reagir. Logo, sua velocidade é proporcional à energia de colisão. Consequentemente, a temperatura que afeta as velocidades moleculares é diretamente proporcional à taxa de reação (YOON, 2014).

Outros fatores que influenciam a velocidade de uma reação incluem: o tipo de reação, o efeito de qualquer catálise e as concentrações dos reagentes. Dentre esses fatores, a Equação de Arrhenius 3.10 destaca os efeitos da temperatura em relação às mudanças na constante de velocidade da reação (YOON, 2014). Arrhenius desenvolveu uma teoria principalmente qualitativa para as reações moleculares, que levou à expressões empíricas para a constante de taxa (GALWEY; BROWN, 2002). Assim, é possível mostrar que a constante de velocidade pode ser representada como uma função explícita da temperatura (LOGAN, 1982; UPADHYAY, 2007; LEVENSPIEL, 1999), que é dada por:

$$k(T) = Ae^{-E_a/RT}, \quad (3.10)$$

em que A é uma constante de proporcionalidade, as vezes chamada de fator de Arrhenius, R é a constante dos gases, E_a é a energia de ativação e T é a temperatura (LOGAN, 1982; UPADHYAY, 2007; LEVENSPIEL, 1999). A Equação 3.10 pode ser escrita na forma:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}. \quad (3.11)$$

ou,

$$\ln(k) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(A). \quad (3.12)$$

Assim, quando uma reação tem uma constante de taxa que obedece à equação de Arrhenius, um gráfico de $\ln(k)$ versus $1/T$ dá uma linha reta, cujo gradiente e interceptação podem ser usados para determinar a E_a e A como ilustrado na Figura 9 (UPADHYAY, 2007).

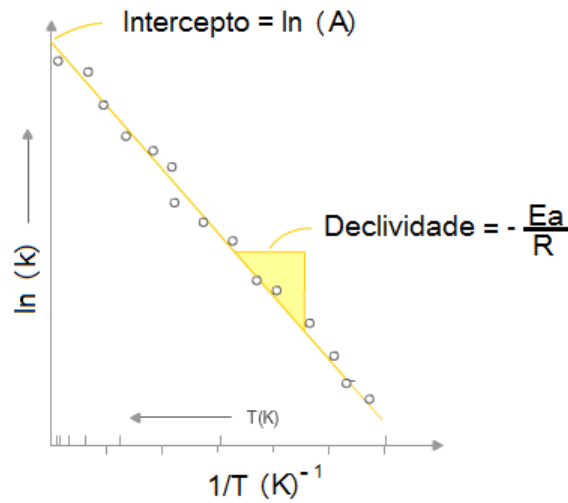


Figura 9: Gráfico referente à expressão de Arrhenius.
Fonte: (UPADHYAY, 2007)

Assim, os valores da energia de ativação (E_a) e do fator de Arrhenius (A), podem ser determinados. A simplificação da proposta de Arrhenius, desde o início foi uma preocupação, e se baseava em como entender e calcular os parâmetros empíricos propostos na Equação 3.10, conhecendo-se apenas os sistemas moleculares participantes da reação (SILVA, 2013). Pela lei de Arrhenius, não é possível conhecer informações do fator pré-exponencial (A), obtido somente através de ajustes de dados experimentais (LAIDLER; KING, 1983). A teoria do estado de transição apresenta um estudo a respeito desse fator,

consequentemente uma forma diferente de representar a constante de velocidade da reação k , que será mostrado na Seção 3.3.

3.3 Teoria do Estado de Transição

Na tentativa de uma formulação generalizada para a constante cinética k , é formulada a Teoria do Estado de Transição, também conhecida como Teoria do Complexo Ativado por Marcelino (1915) e, em seguida, desenvolvida por Eyring e Polanyi (1935) (UPADHYAY, 2007; DAVIS; DAVIS, 2012). De acordo com esta teoria, as moléculas reagentes são primeiro transformadas em estado de transição intermediário ou complexo ativado, que é o estado de transição formado entre reagentes e produtos, em cuja estrutura existem ligações enfraquecidas presentes nos reagentes e formação de novas ligações presentes nos produtos (UPADHYAY, 2007; DAVIS; DAVIS, 2012; LEVENSPIEL, 1999).

A Teoria do Estado de Transição propõe um equilíbrio entre os reagentes e o estado de transição (complexo ativado) (UPADHYAY, 2007; DAVIS; DAVIS, 2012). A molécula ativada é continuamente formada e consumida, quer seja pela reação que leva ao produto, quer seja pela reação que volta ao reagente (UPADHYAY, 2007; DAVIS; DAVIS, 2012). Observa-se a seguinte representação da reação:



Com o sistema em equilíbrio também deve existir uma concentração de equilíbrio de estados de transição (UPADHYAY, 2007; DAVIS; DAVIS, 2012), dada por:

$$[X^\ddagger] = K^\ddagger [A_{Conc}] [B_{Conc}], \quad (3.14)$$

em que ($\rightleftharpoons$) nos termos $X^\ddagger$ e $K^\ddagger$, refere-se ao complexo ativado.

A energia de ativação é a energia fornecida aos reagentes de modo a formar o complexo ativado ou a atingir o pico da barreira de energia (UPADHYAY, 2007), como mostrado na Figura 10.

A frequência de vibração do complexo ativado que leva a formação dos produtos $k_b T$ (UPADHYAY, 2007; CHANG, 2009), é definida como:

$$E_{vib} = k_b T = h\nu, \quad (3.15)$$

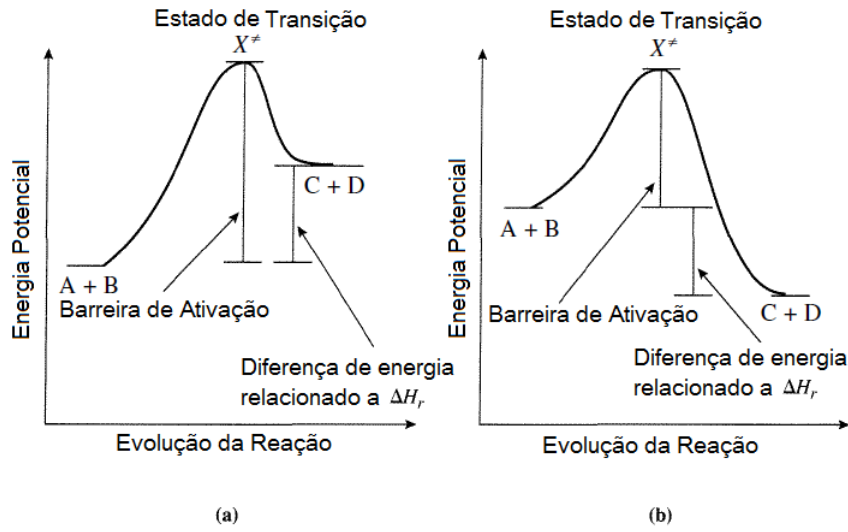


Figura 10: Energia potencial para (a) uma reação endotérmica e (b) uma reação exotérmica.
Fonte: Adaptado de (DAVIS; DAVIS, 2012)

assim sendo,

$$\nu = \frac{k_b T}{h}, \quad (3.16)$$

em que k_b e h são constantes de Boltzmann e Planck, respectivamente.

A velocidade de reação depende de dois factores: a concentração do complexo ativado e a frequência de vibração do complexo ativado (UPADHYAY, 2007). Consequentemente, tem-se que,

$$\text{Taxa da Reação} = [X^\ddagger] \nu. \quad (3.17)$$

Substituindo os valores de $[X^\ddagger]$ e ν pelas Equações 3.14 e 3.16, obtém-se:

$$\text{Taxa da Reação} = \frac{k_b T}{h} K^\ddagger [A_{\text{conc}}][B_{\text{conc}}]. \quad (3.18)$$

Comparando a Equação 3.8 com a Equação 3.18, tem-se:

$$k = \frac{k_b T}{h} K^\ddagger, \quad (3.19)$$

em que a constante de velocidade para uma reação pode ser dada pela Equação 3.19 em termos de constante de equilíbrio para a formação do complexo ativado $K^\ddagger$, que pode ser expressa em termos de funções termodinâmicas (UPADHYAY, 2007).

A constante de equilíbrio de uma reação química está relacionada com mudança de

energia ΔG^0 (UPADHYAY, 2007), ou seja,

$$RT \ln K = -\Delta G^0 \quad (3.20)$$

em que,

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (3.21)$$

em que a Equação 3.21 é a relação de Gibbs-Helmholtz (UPADHYAY, 2007). Assim, obtem-se,

$$K = e^{-(\Delta H^0 - T \Delta S^0)/RT} = e^{\Delta S^0/R} e^{-\Delta H^0/RT}. \quad (3.22)$$

Na formação de complexo ativado, se $\Delta G^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$ são mudança na energia livre, entalpia e entropia da substância, respectivamente (UPADHYAY, 2007), então, a constante de equilíbrio pode ser expressa por:

$$K^\ddagger = e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad (3.23)$$

ou,

$$K^\ddagger = e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT}. \quad (3.24)$$

Substituindo o valor de $K^\ddagger$ na Equação 3.19, a constante de velocidade é:

$$k = \frac{k_b T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad (3.25)$$

ou

$$k = \frac{k_b T}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \quad (3.26)$$

Portanto, a Equação 3.26 segundo a Teoria do Estado de Transição é a representação matemática para a constante de velocidade da reação química, que é característica de cada reação (UPADHYAY, 2007).

Nesta dissertação, são considerados os sistemas heterogêneos de reação não catalítica envolvendo um gás e um sólido. Os sistemas de reação em questão têm uma importância industrial considerável e são facilmente encontrados nas indústrias química e metalúrgica (WEN, 1968). Tais sistemas de reação heterogêneos são geralmente muito complexos e as análises muitas vezes falham em revelar o verdadeiro mecanismo devido ao grande número de variáveis envolvidas (WEN, 1968). Assim, os processos difusivos e/ou transferência de

massa podem ter influência na taxa de conversão global (DORAN, 1995). Com isso, a Seção 3.4, é limitada aos efeitos de concentração de uma reação gás-sólido com o objetivo de determinar o tempo de reação, considerando os efeitos difusivos e de transferência de massa.

3.4 Reações Heterogêneas não Catalisadas

Apesar da importância industrial das reações gás-sólido, tem havido relativamente poucos estudos disponíveis sobre cinética química e taxas de transferência de massa e energia em sistemas heterogêneos não catalíticos (WEN, 1968). Em parte, isso é devido à complexidade entre as taxas de reações químicas e as taxas de transferência de massa e energia (WEN, 1968). Esta seção trata a classe de reações heterogêneas nas quais um gás entra em contato com um sólido, reage com ele e o transforma em produto (LEVENSPIEL, 1999; SOHN; SZEKELY, 1972). Tais reações podem ser representadas por:



em que a e b são coeficientes estequiométricos, $A_{(g)}$ e $B_{(s)}$ são reagentes.

A reação heterogênea não-catalítica gás-sólido pode ser classificada pelo modo como a reação química ocorre (WEN, 1968). Essa classificação é, portanto, dependente das condições dos sistemas, tais como a estrutura interna do sólido, as velocidades relativas das reações químicas, e a difusão de reagentes e produtos, bem como a geometria do sólido (WEN, 1968).

A questão central é conhecer e determinar a cinética dessas reações que envolvem também fenômenos difusivos durante o processo da reação (WEN, 1968). A partícula sólida está sendo consumida devido a reação química, mas a medida que se transforma, deixa uma cinza ou um material inerte pelo qual o gás reagente deve difundir-se até chegar a superfície e, em seguida, reage penetrando no sólido (WEN, 1968; LEVENSPIEL, 1999). Sendo assim, são destacadas as equações cinéticas com base na superfície disponível, como mostrada na Figura 11 (LEVENSPIEL, 1999).

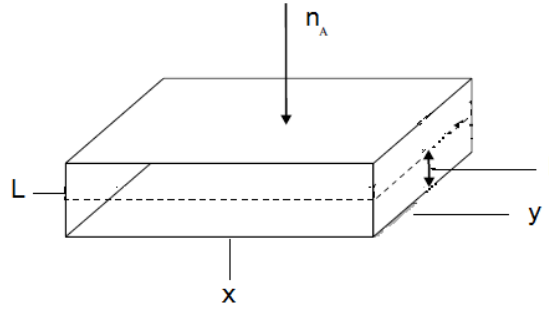


Figura 11: Difusão e reação química no sólido em forma de pastilha retangular.

Fonte: Adaptado de (LEVENSPIEL, 1999)

Observando a estequiometria da Equação 3.27 e que $dn_B = bdn_A$ e $S = xy$, escreve-se:

$$-\frac{1}{S} \frac{dn_B}{dt} = -\frac{1}{xy} \frac{dn_B}{dt} = -\frac{b}{xy} \frac{dn_A}{dt} = bk_g C_g \quad (3.28)$$

e considerando ρ_B , a densidade molar de B no sólido e V o volume de uma partícula, a quantidade de B presente em uma partícula é,

$$n_B = \rho_B V = \frac{(\text{mols } B)}{(\text{m}^3 \text{ sólido})} (\text{m}^3 \text{ sólido}) \quad (3.29)$$

A diminuição no volume ou na espessura não reagido que acompanha o desaparecimento de dn_B moles de reagente sólido é, então, dada por:

$$-dn_B = -bdn_A = -\rho_B dV = -\rho_B d(xyl) = -\rho_B xy dl \quad (3.30)$$

Substituindo a Eq. 3.28 em 3.26, obtem-se a taxa de reação em termos da espessura:

$$-\frac{1}{S} \frac{dn_B}{dt} = -\frac{\rho_B xy}{xy} \frac{dl}{dt} = -\rho_B \frac{dl}{dt} = bk_g C_g, \quad (3.31)$$

em que k_g é o coeficiente de transferência de massa (ou constante de velocidade da reação) entre gás e sólido, e C_g é concentração do reagente gasoso.

Os valores de k_g representam a ordem de grandeza dos limites superiores do que pode ser conseguido, isto é, a taxa máxima de transferência de massa obtida ou o tempo mínimo necessário para conseguir a transferência de uma dada massa para ou a partir de uma superfície plana (GEANKOPLIS, 2003). A estimativa de ordem de grandeza para a transferência de massa na reação gás-sólido é $k_g \sim 10^{-2} \text{ m/s}$ (BASMADJIAN, 2003), sendo definido por:

$$k_g = \frac{D}{l}, \quad (3.32)$$

em que l é a espessura não reagida do sólido e D é o coeficiente de difusão do gás no sólido. Substituindo a Equação 3.32 na Equação 3.31, reorganizando e integrando, tem-se:

$$-\rho_B \int_L^l l dl = bDC_g \int_0^t dt \quad (3.33)$$

e temos,

$$t = \frac{\rho_B}{2bDC_g} [L^2 - l^2]. \quad (3.34)$$

Para $l = 0$, ou seja, quando o reagente estiver sido consumido, obtem-se:

$$t = \frac{\rho_B L^2}{2bDC_g}, \quad (3.35)$$

em que ρ_B é a densidade do reagente sólido, L é um parâmetro geométrico, D o coeficiente de difusão do gás no sólido, b o coeficiente estequiométrico e C_g é a concentração do gás. Sendo assim, a Equação 3.35 fornece o tempo necessário para o consumo total dos reagentes (LEVENSPIEL, 1999). Claramente, o tempo é uma variável importante, pois é necessário saber quanto tempo leva para que o sólido seja consumido ou transformado pelo gás reagente. Levando em consideração os aspectos tóxicos do H_2S , a Tabela 2 mostra efeito do sulfeto de hidrogênio nos seres humanos.

Tabela 2: Efeito do gás sulfeto de hidrogênio nos seres humanos

Concentração (ppm)	Tempo de Exposição	Efeito nos Seres Humanos
0,05 - 5	1 min	Deteção do odor característico
10 - 30	6 - 8 h	Irritação dos olhos
50 - 100	30 min - 1 h	Conjuntivite, dificuldades de respirar
150 - 200	2 - 15 min	Perda de olfato
250 - 350	2 - 15 min	Irritação dos olhos
350 - 450	2 - 15 min	Inconsciência, convulsão.
500 - 600	2 - 15 min	Distúrbios respiratórios e circulatórios
700 - 1500	0 - 2 min	Colapso, morte

Fonte: Adaptado de (MAINIER; VIOLA, 2005)

Portanto, a Equação 3.35 é de fundamental importância para o sensor de H_2S , já que fornece o tempo de reação para diferentes concentrações de gás, tornando possível a determinação da taxa de reação para diferentes concentrações do reagente gasoso. Assim, a Equação 3.35 é parte fundamental para a determinação dos resultados apresentados no Capítulo 5.

4 MODELAGEM DO ELEMENTO TRANSDUTOR DO SENSOR ÓPTICO PARA IDENTIFICAÇÃO DO GÁS H_2S

Este capítulo apresenta a modelagem computacional do elemento transdutor do sensor óptico de detecção do gás H_2S usando o *software* COMSOL *Multiphysics*. Na Seção 4.1, é feita uma descrição quantitativa da Refletância a partir da formulação de Fresnel. Na Seção 4.2, é apresentado o método numérico utilizado pelo COMSOL *Multiphysics*. Na Seção 4.3, é mostrado o Módulo de Ondas Óptica do *software* para estudar a propagação de ondas eletromagnéticas com frequências no domínio óptico. Por fim, na Seção 4.4, é apresentada a modelagem do elemento transdutor realizada no COMSOL *Multiphysics*.

4.1 Modelo Usando as Equações de Fresnel

Muitos trabalhos apresentam análises do comportamento das ondas eletromagnéticas e o efeito que produzem tanto no metal e na interface metal-dielétrico, como também, a forma como a intensidade do campo eletromagnético é alterada na fibra óptica (SANTOS, 2013). Sendo assim, a configuração com multicamadas, que compõem o elemento transdutor do sensor a fibra óptica tipo-D, é mostrada na Figura 12.

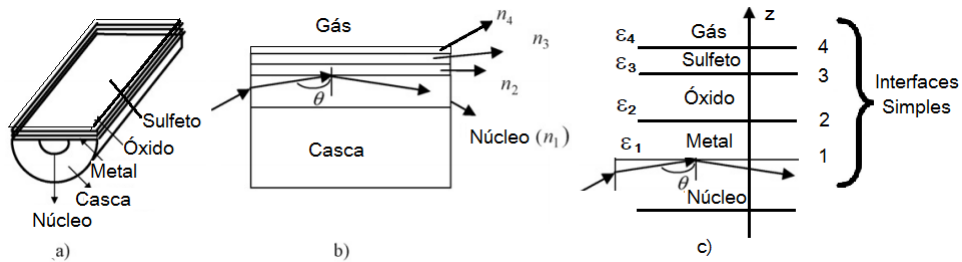


Figura 12: Configuração da fibra tipo-D, a) vista da seção transversal, b) vista longitudinal e c) sistema de interfaces simples.

Fonte: Adaptado de (CHIU; SHIH, 2008)

Pela Figura 12, tem-se que a fibra óptica usada na modelagem é monomodo, uma vez que, apresenta vantagens quanto ao uso para longas distâncias e taxas de transmissão muito mais altas (superiores a 160 Gbit/s) quando comparadas as fibras ópticas multimodo, e tem a casca semi-polida e revestida com uma camada de um filme fino metálico e óxido metálico. Entretanto, a camada de sulfeto aparece quando o gás reage com o óxido. Do modelo de multicamadas na Figura 12 e das Equações de Fresnel (RAETHER, 2006), o coeficiente de reflexão das multicamadas e do meio de teste (núcleo da fibra/metal/óxido/sulfeto/gás) pode ser expresso como (CHIU; SHIH, 2008; RAETHER, 2006; FONTANA, 2014):

$$r_p(3) = \frac{r_p(3, 4) + r_p(4)e^{-j2\bar{k}_4d_4}}{1 + r_p(3, 4)r_p(4)e^{-j2\bar{k}_4d_4}}, \quad (4.1)$$

em que

$$r_p(3, 4) = \frac{\varepsilon_4\bar{k}_3 - \varepsilon_4\bar{k}_4}{\varepsilon_4\bar{k}_3 + \varepsilon_4\bar{k}_4}, \quad (4.2)$$

e

$$r_p(4) = \frac{\varepsilon_5\bar{k}_4 - \bar{\varepsilon}_4\bar{k}_5}{\varepsilon_5\bar{k}_4 + \bar{\varepsilon}_4\bar{k}_5}. \quad (4.3)$$

A Equação 4.1 representa o coeficiente de reflexão da onda para a quarta interface (FONTANA, 2014). Em que $\bar{k}_4$, ε_4 e d_4 representam, respectivamente, a componente longitudinal do vetor de onda (direção z), a permissividade relativa e a espessura da quarta camada ou filme fino (CHIU; SHIH, 2008; RAETHER, 2006; FONTANA, 2014). Para as outras camadas, tem-se:

$$r_p(2) = \frac{r_p(2, 3) + r_p(3)e^{-j2\bar{k}_3d_3}}{1 + r_p(2, 3)r_p(3)e^{-j2\bar{k}_3d_3}}, \quad (4.4)$$

em que

$$r_p(2, 3) = \frac{\varepsilon_3\bar{k}_2 - \varepsilon_3\bar{k}_3}{\varepsilon_3\bar{k}_2 + \varepsilon_3\bar{k}_3}, \quad (4.5)$$

e, para a interface 1 da Figura 12, tem-se:

$$r_p(1) = \frac{r_p(1, 2) + r_p(2)e^{-j2\bar{k}_2d_2}}{1 + r_p(1, 2)r_p(2)e^{-j2\bar{k}_2d_2}}, \quad (4.6)$$

em que

$$r_p(1, 2) = \frac{\varepsilon_2\bar{k}_1 - \varepsilon_2\bar{k}_2}{\varepsilon_2\bar{k}_1 + \varepsilon_2\bar{k}_2}. \quad (4.7)$$

As abordagens feitas a respeito da refletância R na literatura (CHIU; SHIH, 2008; RAETHER, 2006) são em função do coeficiente de reflexão. A descrição quantitativa da refletância e sua dependência com os parâmetros do sensor, como espessura, comprimento de onda, ângulo de incidência e materiais (BORN; WOLF, 2013), é dada por:

$$R = \left| \frac{r_p(1, 2) + r_p(2)e^{-j2\bar{k}_2 d_2}}{1 + r_p(1, 2)r_p(2)e^{-j2\bar{k}_2 d_2}} \right|^2. \quad (4.8)$$

Utilizando o estudo realizado através de uma aproximação da seção transversal da fibra óptica para uma configuração planar, pode-se criar um algoritmo em *MatLab* que permite obter uma aproximação dos valores finais do sensor a fibra óptica baseado em RPS. A Seção 4.2 apresenta o método numérico usado pelo COMSOL *Multiphysics* para discretizar a região solução.

4.2 Método dos Elementos Finitos

O método numérico utilizado pelo COMSOL *Multiphysics* é o Método dos Elementos Finitos (MEF) (COMSOL, 2016). Embora o tratamento matemático do método tenha sido apresentado em 1943, não foi aplicado a problemas eletromagnéticos até 1968 (SADIKU, 2011). Desde então, o método tem sido empregado em diversas áreas como problemas de guia de onda, dispositivos semicondutores, e outros (SADIKU, 2011).

Embora, conceitualmente, os métodos de diferenças finitas (MDF) e de momentos (MDM) sejam mais simples e mais fáceis de programar do que o método de elementos finitos (SADIKU, 2011), MEF é uma técnica numérica mais versátil quando se trata de problemas que envolvem geometrias complexas e meios não homogêneos (SADIKU, 2011). Devido a generalidade do método é possível a construção de programas de propósito geral para resolver uma vasta quantidade de problemas (SADIKU, 2011). A análise de elementos finitos de qualquer problema envolve basicamente quatro etapas (SADIKU, 1989):

- discretizar a região da solução num número finito de sub-regiões ou elementos;
- derivar equações governantes para um elemento típico;
- montar todos os elementos na região da solução;
- resolver o sistema de equações obtidas.

A discretização envolve a divisão da região em subdomínios, denominados elementos finitos (SADIKU, 1989). A Figura 6.1 mostra alguns elementos típicos para problemas de uma, duas e três dimensões.

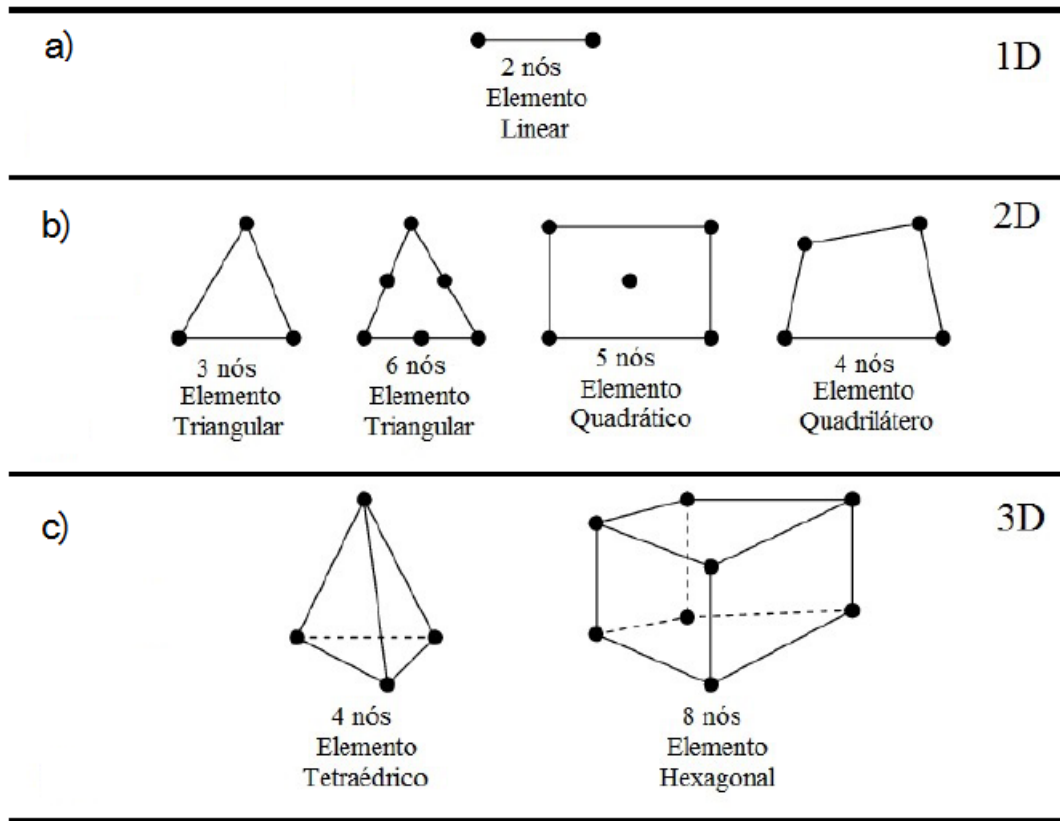


Figura 13: Elementos finitos típicos: (a) unidimensional, (b) bidimensional, (c) tridimensional.
Fonte: Adaptado de (SADIKU, 1989)

A descrição das leis da física para problemas dependentes do espaço e do tempo geralmente é expressa em termos de equações diferenciais parciais (EDPs). Para a grande maioria das geometrias e problemas, essas EDPs não podem ser resolvidas com métodos analíticos (SADIKU, 1989; COMSOL, 2016). Em vez disso, uma aproximação das equações pode ser construída, tipicamente baseada em diferentes tipos de discretização (COMSOL, 2016). Esses métodos de discretização aproximam as EDPs com equações de modelo numérico, que podem ser resolvidas usando métodos numéricos. A solução para as equações do modelo numérico é, por sua vez, uma aproximação da solução real para as EDPs. O método de elementos finitos é usado para calcular tais aproximações (COMSOL, 2016).

Tomando, por exemplo, uma função u que pode ser a variável dependente de uma EDP, isto é, temperatura, potencial elétrico, pressão e etc., a função u pode ser aproximada por uma função u_h usando combinações lineares de funções de base, de acordo com as seguintes

expressões (COMSOL, 2016):

$$u \approx u_h \quad (4.9)$$

e

$$u_h = \sum_i u_i \psi_i, \quad (4.10)$$

em que ψ_i denota as funções de base e u_i os coeficientes das funções que se aproximam com u_h . A Figura 14 ilustra a situação para um problema em uma dimensão (1D) (COMSOL, 2016).

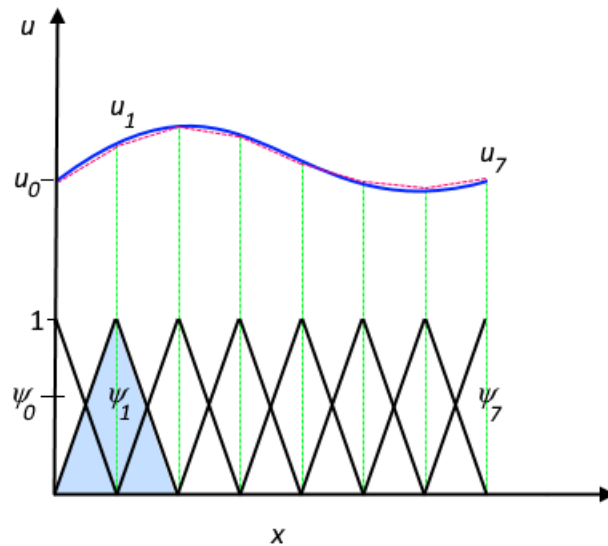


Figura 14: A função u (linha azul sólida) é aproximada com u_h (linha vermelha tracejada), que é uma combinação linear de funções de base linear (ψ_i é representada pelas linhas pretas sólidas). Os coeficientes são indicados por u_0 a u_7 .

Fonte: (COMSOL, 2016)

A função u pode por exemplo, representar a temperatura ao longo do comprimento (x) de uma haste que é não uniformemente aquecida (COMSOL, 2016). Neste exemplo, as funções de base linear têm um valor de 1(um) em seus respectivos nós e 0 (zero) em outros nós. Neste caso, existem sete elementos ao longo do eixo x , onde a função u está definida, ou seja, o comprimento da haste (COMSOL, 2016).

Um dos benefícios do uso do método de elementos finitos é que oferece grande liberdade na seleção de discretização, nos elementos que podem ser utilizados para discretizar o espaço e as funções de base (COMSOL, 2016). Na Figura 14, por exemplo, os elementos

são uniformemente distribuídos sobre o eixo x . Elementos menores, numa região onde o gradiente de u é grande, também podem ter sido aplicados (COMSOL, 2016) conforme destacado na Figura 15.

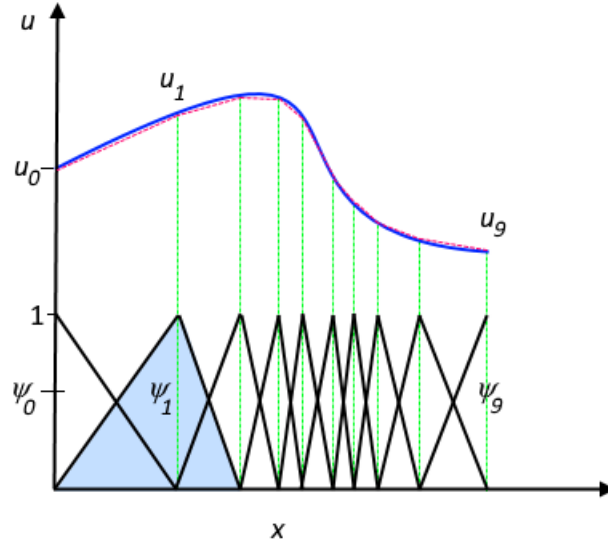


Figura 15: A função u (linha azul sólida) é aproximada com u_h (linha vermelha tracejada), que é uma combinação linear de funções de base linear (ψ_i é representada pelas linhas pretas sólidas). Os coeficientes são indicados por u_0 a u_7 .

Fonte: (COMSOL, 2016)

Ambas as Figuras 14 e 15, mostram que as funções de base linear selecionadas se sobrepõem ao longo do eixo x (COMSOL, 2016). Dependendo do problema em questão, outras funções podem ser escolhidas em vez de funções lineares (COMSOL, 2016).

Na Seção 4.4, é apresentada a implementação feita no COMSOL *multiphysics*, em que, a discretização da região, derivação de equações, montagem de todos os elementos e resolução do sistema de equações obtido, são executados pelo software em simultaneidade. Na Seção 4.3, é destacado o tratamento teórico, para os campos elétrico e magnéticos, que fundamentam a resolução de problemas ligados ao Eletromagnetismo no COMSOL *multiphysics*.

4.3 Módulo Óptico do COMSOL *Multiphysics*

O *Wave Optics Module* do COMSOL *multiphysics* ou Módulo de Ondas Ópticas permite modelar simulações de ondas eletromagnéticas de alta frequência em estruturas ópticas nos domínios da frequência e tempo (COMSOL, 2015). Trata-se de um módulo que

permite simular transdutores, metamateriais, fibras ópticas, acopladores bidirecionais, dispositivos plasmônicos, processos ópticos não lineares em fotônica e a propagação de feixes de laser. É possível calcular, visualizar e analisar fenômenos usando ferramentas de pós-processamento da simulação por exemplo; o cálculo dos coeficientes de reflexão e transmissão (COMSOL, 2015).

Módulo de Ondas Ópticas disponibiliza de uma série de ferramentas dedicadas para a simulação precisa de componentes e otimização do projeto óptico para a propagação de ondas eletromagnéticas em meios ópticos. Esse módulo permite a simulação de meios ópticos que empregam materiais com propriedades não homogêneas, anisotrópicas, não lineares e dispersivas, como condutividade, índice de refração, permissividade ou permeabilidade e meios ópticos com ganhos ou perdas (COMSOL, 2015).

O *Wave Optics Module* é usado por engenheiros e cientistas para entender, prever e projetar efeitos de propagação de ondas eletromagnéticas em aplicações ópticas (COMSOL, 2015). Simulações desse tipo resultam em produtos e métodos de engenharia mais poderosos e eficientes. Ele permite que seus usuários simulem rápida e precisamente distribuições de campos eletromagnéticos, transmissão, reflexão e dissipação de energia em um projeto proposto (COMSOL, 2015). Comparado com a prototipagem tradicional, oferece os benefícios de menor custo e a capacidade de avaliar e prever entidades que não são diretamente mensuráveis em experimentos (COMSOL, 2015).

4.3.1 Formulação Teórica do Modulo de Ondas Ópticas

A formulação teórica do Módulo de Onda Ópticas apresenta a análise eletromagnética em um nível macroscópico que envolve a resolução das equações de Maxwell sujeitas a certas condições de contorno (COMSOL, 2015). As equações de Maxwell descrevem o comportamento de ondas eletromagnéticas (CHENG et al., 1989; JIN, 2015). Podem ser expressas na forma diferencial ou integral, o COMSOL multiphysics faz uso da forma diferencial, porque leva a equações diferenciais que o método dos elementos finitos pode manipular (COMSOL, 2015). Para os campos gerais que variam no tempo, as equações de Maxwell podem ser escritas como (CHENG et al., 1989):

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}; \quad (4.11)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}; \quad (4.12)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho; \quad (4.13)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0. \quad (4.14)$$

No conjunto das equações de Maxwell (CHENG et al., 1989). tem-se: vetor intensidade do campo elétrico $\vec{E}$, vetor deslocamento elétrico ou densidade de fluxo elétrico $\vec{D}$, vetor intensidade do campo magnético $\vec{H}$, vetor densidade do fluxo magnético $\vec{B}$, vetor densidade de corrente $\vec{J}$, densidade de carga elétrica ρ .

As Equações 4.11 e 4.12 também são conhecidas como a lei de Maxwell-Ampère e a lei de Faraday, respectivamente. As Equações 4.13 e 4.14 são duas formas da lei de Gauss, a forma elétrica e magnética, respectivamente (STRATTON, 2007; CHENG et al., 1989). Outra equação fundamental é a equação de continuidade (JIN, 2015), que pode ser escrita como:

$$\nabla \cdot \vec{J} = -\frac{\partial \rho}{\partial t}. \quad (4.15)$$

Além das quatro equações de Maxwell, existem as relações constitutivas que descrevem as propriedades macroscópicas do meio (JIN, 2015; THIDÉ, 2004), que são dados como:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}; \quad (4.16)$$

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}); \quad (4.17)$$

$$\vec{J} = \sigma \vec{E}, \quad (4.18)$$

em que ϵ_0 é a permissividade do vácuo, μ_0 é a permeabilidade do vácuo, e σ a condutividade elétrica. No sistema SI, a permeabilidade no vácuo é $4\pi \times 10^{-7} \text{H/m}$ (JIN, 2015; THIDÉ, 2004). A velocidade de uma onda eletromagnética no vácuo é dada como c_0 e a permissividade do vácuo é derivada da relação (THIDÉ, 2004).

$$\epsilon_0 = \frac{1}{c_0^2 \mu_0} = 8,854 \times 10^{-12} \text{F/m} \approx \frac{1}{36\pi} \times 10^{-9} \text{F/m} \quad (4.19)$$

O vetor de polarização elétrica $\vec{P}$ descreve como o material está polarizado quando um campo elétrico $\vec{E}$ está presente (THIDÉ, 2004). $\vec{P}$ é geralmente uma função de $\vec{E}$ (THIDÉ, 2004).

De forma semelhante o vetor de magnetização $\vec{M}$ descreve como o material é magnetizado quando um campo magnético $\vec{H}$ está presente. $\vec{M}$ é geralmente uma função de

$\vec{H}$ (THIDÉ, 2004).

Para materiais lineares, a polarização é diretamente proporcional ao campo elétrico, $\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E}$, em que χ_e é a susceptibilidade elétrica. Da mesma forma, em materiais lineares, a magnetização é diretamente proporcional ao campo magnético, $\vec{M} = \chi_m \vec{H}$, em que χ_m é a susceptibilidade magnética (THIDÉ, 2004). Para tais materiais, as relações constitutivas podem ser escritas como:

$$\vec{D} = \epsilon_0(1 + \chi_e)\vec{E} = \epsilon_0\epsilon_r\vec{E} = \epsilon\vec{E}; \quad (4.20)$$

$$\vec{B} = \mu_0(1 + \chi_m)\vec{H} = \mu_0\mu_r\vec{H} = \mu\vec{H}. \quad (4.21)$$

O parâmetro ϵ_r é a permissividade relativa e μ_r é a permeabilidade relativa do material. A susceptibilidade depende do material, e para meios eletromagnéticos anisotrópicos, como um plasma magnetizado ou um cristal birrefringente, a susceptibilidade é um tensor (THIDÉ, 2004). As propriedades ϵ e μ são a permissividade e a permeabilidade do material, respectivamente (JIN, 2015; THIDÉ, 2004).

4.3.2 Módulo de Análise de Modo do COMSOL *Multiphysics*

O estudo de análise de modo, permite que o COMSOL *multiphysics* obtenha os modos que se propagam no guia de onda, dado que a constante de propagação β seja conhecida. A representação harmônica do tempo é quase a mesma que para a análise de frequência própria, mas com uma propagação conhecida na direção fora do plano (COMSOL, 2015).

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \Re(\vec{E}(\vec{r}_T)e^{j\omega t - \alpha z}) = \Re(\vec{E}(\vec{r})e^{j\omega t - j\beta z}). \quad (4.22)$$

Tem-se que o parâmetro espacial, $\alpha = \delta_z + j\beta$, e δ_z representa o amortecimento ao longo da direção de propagação.

O estudo de análise de modo é aplicável para seções transversais 2D de guias de onda e linhas de transmissão, onde é usado para encontrar modos de propagação permitidos (COMSOL, 2015). A interface *Wave Optics*, ondas eletromagnéticas, domínio de frequência é usada para resolver distribuições de campos eletromagnéticos harmônicos no tempo (COMSOL, 2015).

Para essa interface física, o tamanho máximo do elemento de malha deve ser limitado a uma fração do comprimento de onda. Além disso, o tamanho do domínio que pode ser simulado depende da quantidade de memória do computador (COMSOL, 2015). Por fim,

essa interface física resolve a equação de onda harmônica no tempo para o campo elétrico.

O modulo *Electromagnetic Waves, Frequency Domain (ewfd)* do COMSOL resolve uma equação de onda de domínio de frequência para o campo elétrico. Ele é utilizado principalmente para modelar a propagação de ondas eletromagnéticas em diferentes meios e estruturas. Além disso, é necessário definir quais componentes do vetor campo elétrico devem ser determinadas. Na aba *Electromagnetic Waves, Frequency Domain (ewfd)*, é preciso selecionar uma das opções enumeradas a seguir:

- *three-component*: campo elétrico pode ter três componentes que, corresponde ao modo híbrido (COMSOL, 2015);
- *out-of-plane*: campo elétrico fora do plano de modelagem que, corresponde ao modo TE (COMSOL, 2015);
- *in-plane*: campo elétrico no plano de modelagem que, corresponde ao modo TM (COMSOL, 2015).

Entretanto, o modulo de Análise de Modo permite obter os modos que se propagam na fibra, sabendo o comprimento de onda da radiação eletromagnética que se propaga na fibra óptica e qual o valor do índice de refração do meio.

A partir dos resultados da simulação obtidos pelo COMSOL, é possível obter o índice de refração efetivo (n_{eff}), o qual possibilita obter o coeficiente de transmissão T em função da espessura do metal, do índice de refração externo e do comprimento de onda, da seguinte forma (AL-QAZWINI; ARASU; NOOR, 2011).

$$T(\lambda, n_{ext}, d_m) = e^{-\frac{4\pi}{\lambda_0} \text{imag}(n_{eff})L} \quad (4.23)$$

ou

$$T(\lambda, n_{ext}, d_m) = e^{-2\text{imag}(n_{eff}(\lambda, n_{ext}, d_m))k_0L}. \quad (4.24)$$

Portanto, o modulo de Análise de Modo do COMSOL fornece o índice de refração efetivo n_{eff} , o qual é utilizada na Equação 4.24 para a obtenção do coeficiente de transmissão $T(\lambda, n_{ext}, d_m)$ apresentado no Capítulo 5 desta dissertação. Na Seção 4.4, é apresentada a modelagem do elemento transdutor do sensor óptico de identificação do gás H_2S utilizando o COMSOL *Multiphysics*.

4.4 Modelagem do Elemento Transdutor

A modelagem do elemento transdutor, proposta nesta dissertação, consiste de uma fibra óptica monomodo tipo-D com metal e óxido metálico. Esse perfil é elaborado numa geometria 2D construída no COMSOL *Multiphysics*. Visto que, uma modelagem em 3D requer para a simulação uma memória RAM de no mínimo 64 GB, e que não há perda de generalidade na simulação em 2D. Optamos pela modelagem 2D nesta dissertação (FREI, 2014).

A Figura 16 apresenta o perfil 2D do elemento transdutor do sensor de gás H_2S . A geometria proposta consiste de uma fibra óptica tipo-D mostrada na Figura 16a, com um filme fino metálico e outro filme de óxido metálico depositados em seu perfil D, seguido do meio externo, como mostrado na Figura 16-b. A Figura 16-c, mostra uma ampliação da região do núcleo onde encontram-se os filmes finos metálico e de óxido metálico.

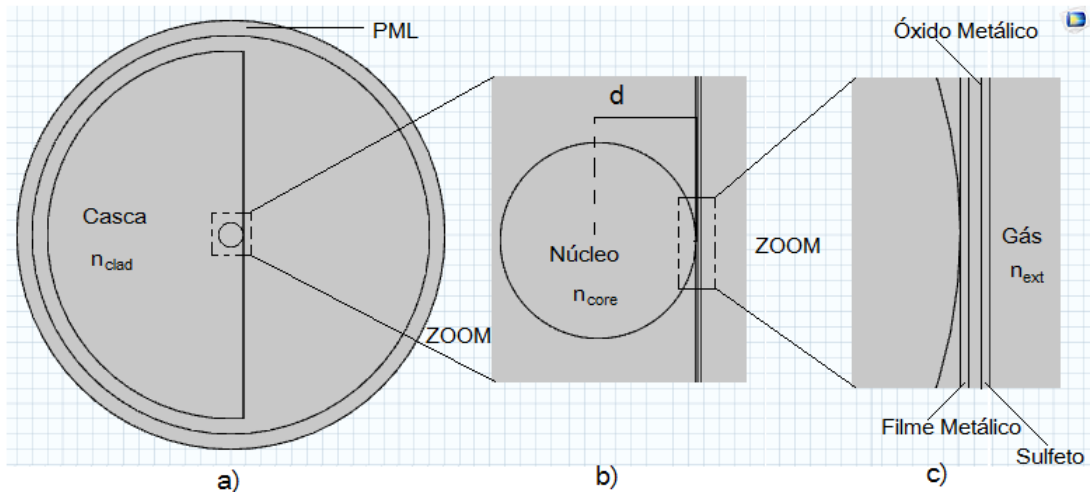


Figura 16: Modelagem computacional em 2D do a) transdutor de um sensor à fibra óptica de detecção de H_2S usando o COMSOL *Multiphysics* b) ampliação da região do núcleo e c) região onde encontram-se os filmes finos metálico e de óxido metálico.

Fonte: Captura de tela do COMSOL *Multiphysics* com adaptações feitas pelo autor.

Ainda na Figura 16, os parâmetros d , PML , n_{clad} , n_{core} e n_{ext} são definidos como a distância do centro do núcleo até o filme metálico, camada mais externa que é um recurso usado para resolver problemas de ondas eletromagnéticas, em que é necessário modelar um domínio com limites abertos, ou seja, um limite do domínio computacional através do qual uma onda eletromagnética passará sem qualquer reflexão, o índice de refração da casca, o índice de refração do núcleo e o índice de refração do meio externo, respectivamente. O meio externo apresentado na Figura 16 é o gás H_2S , com índice de refração $n_{ext}=1,0006$

(PATNAIK, 2003). Os parâmetros dimensionais do modelo da Figura 16 são: o diâmetro da casca $D_{clad} = 125 \mu m$, diâmetro do núcleo $D_{core} = 8 \mu m$, espessura do filme fino metálico $E_{met} = 65 nm$, espessura do óxido metálico $E_{oxid} = 160 nm$ e a distância entre o filme fino metálico e o centro do núcleo $d = 4 \mu m$, de modo que, o filme metálico fica depositado no núcleo. Com relação ao sulfeto, a medida em que o óxido reage com o gás, produz instantaneamente o sulfeto.

Na modelagem apresentada nesta Dissertação, foi utilizado o comprimento de onda, $\lambda = 1550 nm$. Além disso, foram utilizados os valores para o índice de refração da casca e do núcleo relativos à fibra óptica monomodo convencional, $n_{clad} = 1,4378$ e $n_{core} = 1,4457$ (SANTOS, 2013). O índice de refração da casca e do núcleo da fibra óptica são parâmetros ópticos que dependem do comprimento de onda da luz propagante na fibra (AGRAWAL, 2003). Sendo assim, o índice de refração é obtido a partir da Série de Sellmeier Equação 4.25 (MÉNDEZ; MORSE, 2011), ou seja,

$$n(\lambda)^2 - 1 = \sum_{i=1}^3 \frac{A_i \lambda^2}{\lambda^2 - B_i^2}, \quad (4.25)$$

em que os coeficientes A_i e B_i são chamados de Coeficientes de Sellmeier, que variam de acordo com o material dielétrico utilizado. Sendo assim, na Tabela 3 são apresentados os Coeficientes de Sellmeier para a sílica dopada com flúor (concentração molar de 1%), usada na casca e, sílica pura usada no núcleo da fibra óptica (SANTOS, 2013).

Tabela 3: Valores numéricos para os Coeficientes de Sellmeier

Coeficiente	Sílica Pura	Sílica Dopada com Flúor
A_1	0,6968	0,6911
A_2	0,4082	0,4079
A_3	0,8908	0,8975
B_1	0,06907	0,0684
B_2	0,1157	0,1162
B_3	9,901	9,896

Além disso é utilizado, nessa modelagem, o óxido de zinco (ZnO) que ao reagir com o gás H_2S , produz o sulfeto de zinco (ZnS) segundo a reação química da Equação 2.4. Assim sendo, as Séries de Sellmeier para o óxido metálico (BOND, 1965; POLYANSKIY, 2016) e sulfeto de zinco (DEBENHAM, 1984; POLYANSKIY, 2016) são descritas pelas Equações 4.26 e 4.27:

$$n(\lambda)^2 = 2,81418 + \frac{0,87968\lambda^2}{\lambda^2 - 0,3042^2} - 0,00711\lambda^2 \quad (4.26)$$

e

$$n(\lambda)^2 = 8,393 + \frac{0,14383}{\lambda^2 - 0,2421^2} + \frac{4430,99}{\lambda^2 - 36,71^2}. \quad (4.27)$$

Os metais utilizados para as excitações de RPS são geralmente prata (Ag), ouro (Au) e cobre (Cu). No entanto, todos eles têm as suas próprias limitações. A prata possui um valor menor para a parte imaginária do índice de refração, portanto, o recurso de RPS mostra perfil no espectro de ressonância afiado que conduz a uma maior precisão da detecção. No entanto, a prata é quimicamente muito reativa e oxida rapidamente quando entra em contato com o ar ou a água (RHODES et al., 2006). O cobre mostra melhor sensibilidade em relação à prata, mas também é facilmente oxidado quando entra em contato com o ar (SINGH; MISHRA; GUPTA, 2013). O ouro, por outro lado, é quimicamente muito estável, e a sensibilidade do sensor de RPS revestido com ouro é superior em comparação com os do sensor com revestimento de prata (SINGH; MISHRA; GUPTA, 2013).

Nesta dissertação, foram usados dois metais diferentes, ouro (*Au*) e cobre (*Cu*). Para o comprimento de onda $\lambda = 1550nm$, os valores das partes real e imaginária do índice de refração desses metais são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Valores dos índices de refração dos metais.

Metal	n	κ	Referência
Ouro (<i>Au</i>)	0,78914	9,0555	(SANTOS, 2013; SHARMA; GUPTA, 2007)
Cobre (<i>Cu</i>)	0,62972	11,333	(SANTOS, 2013; SHARMA; GUPTA, 2007)

Definida a geometria para o elemento transdutor, o passo seguinte é definir uma malha apropriada para discretizar o domínio apresentado na Figura 16. Nessa simulação, é usado o gerador de malha do COMSOL *Multiphysics*, que gera automaticamente uma malha mais fina, onde há muitos detalhes geométricos complexos (COMSOL, 2015).

Como é apresentada na Seção 4.2, o MEF consiste na definição de elementos finitos, os quais são aplicados aos algoritmos que permitem resolver ou aproximar as EDPs. Sendo assim, o gerador de malha discretiza os domínios em elementos de malha triangular ou quadrilateral. Se o limite for curvo, esses elementos representam uma aproximação da geometria original (COMSOL, 2015). A Figura 17, mostra a região solução da Figura 16 discretizada por meio dos elementos finitos.

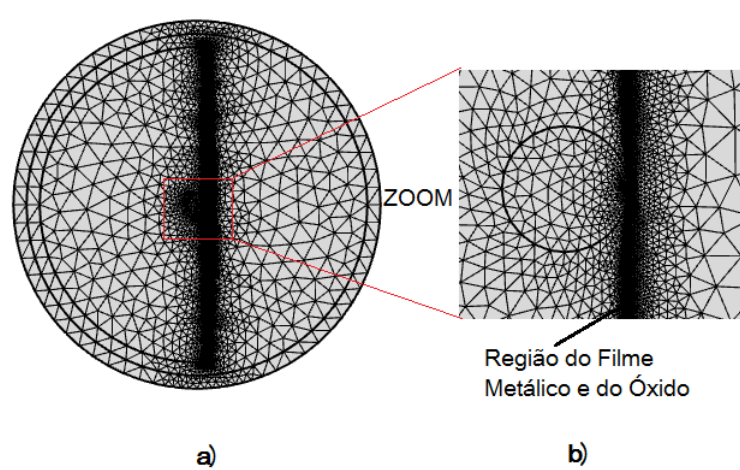


Figura 17: Malha triangular aplicada a geometria do modelo a) fibra de tipo-D b) detalhe da região do núcleo e do filme fino metálico e do óxido.

Fonte: Captura de tela do COMSOL *Multiphysics* com adaptações feitas pelo autor.

A resolução de malha e a qualidade do elemento de malha são aspectos importantes a serem considerados ao validar um modelo (COMSOL, 2015). Os resultados do modelo apresentado nesta seção são mostrados no capítulo 5.

5 RESULTADOS DA MODELAGEM FÍSICA DO TRANSDUTOR PARA MONITORAMENTO DO H_2S

Este capítulo apresenta os resultados obtidos a partir da modelagem computacional do elemento transdutor do sensor óptico de detecção do gás H_2S . Para validação do método numérico usado pelo COMSOL *Multiphysics*, na Seção 5.1, é feito um comparativo entre os resultados do modelo analítico e os resultados do método numérico. Por fim, na Seção 5.2, são mostradas as características de resposta do espectro de RPS, que são obtidas para diferentes concentrações de gás H_2S .

5.1 Resultado Comparativo do Método Numérico com Método Analítico

Nesta Seção, é feito um comparativo entre o modelo analítico a partir das equações de Fresnel, com os resultados obtidos pelo método numérico, para a refletância do sinal óptico. Esse comparativo tem o objetivo de verificar a coerência nos resultados obtidos pela modelagem realizada no COMSOL *Multiphysics*, possibilitando a validação da modelagem desenvolvida. Os parâmetros dos materiais utilizados na modelagem física são os mesmos para ambos os métodos analítico e numérico.

Com relação à espessura do filme metálico utilizado na modelagem, o valor ideal, para essa camada metálica, está entre 55 e 65 *nm* (SANTOS, 2013), já que, utilizando uma espessura menor, o coeficiente de transmissão é aproximadamente nulo. Ou seja, a intensidade de luz a ser detectada no fim da fibra é baixa, fazendo com que o sensor não consiga operar a grandes distâncias. Entretanto, para uma espessura do metal maior, o coeficiente de transmissão passa a ser aproximadamente 1, fazendo com que a luz chegue com alta intensidade no final da fibra, no entanto, sem gerar a ressonância de plasmons de superfície (SANTOS, 2013).

A respeito da camada adicional de óxido, a partir da simulação realizada no *MatLab*, onde é usado o algoritmo baseado no formalismo de multicamadas de Fresnel, é possível observar que para diferentes espessuras do ZnO , o mínimo do coeficiente de reflexão do sensor não é alterado significativamente, como ilustrado na Figura 18. No entanto, o comprimento de onda, onde ocorre o mínimo no coeficiente de reflexão é modificado o que implica na possibilidade de ajuste do comprimento de onda de funcionamento do sensor (SANTOS, 2013). Dessa forma, a espessura do óxido é de 160 nm para o comprimento de onda $\lambda = 1550\text{ nm}$, como mostra a Figura 18.

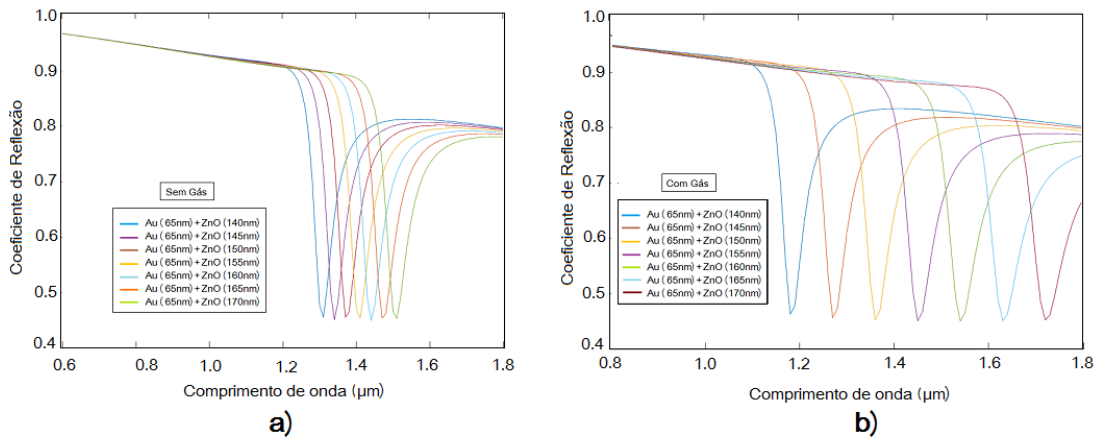


Figura 18: Otimização da camada de óxido a) sem gás b) com gás.

Fonte: Próprio autor

Ainda sobre a Figura 18, os resultados são obtidos na simulação em *MatLab* para otimização da espessura da camada de óxido com e sem a presença do gás H_2S . A partir da Figura 18 (a), é possível observar os valores dos comprimentos de onda de ressonância para cada uma das diferentes espessuras do óxido sem a presença do gás. Note-se que, quanto maior a espessura utilizada, maior é o comprimento de onda de operação do sensor. Na Figura 18 (b), é apresentado o resultado da simulação com a presença do gás, onde é possível observar que a espessura da camada adicional para operação do sensor num sinal óptico centrado em $\lambda = 1550\text{ nm}$, é 160 nm .

Após as definições das espessuras do metal e da camada adicional de óxido, a Figura 19, mostra a comparação do resultado obtido pela aplicação das equações de Fresnel, utilizando o *MatLab*, com o resultado numérico, usando o COMSOL, por meio da variação do coeficiente de Transmissão em função do tempo de exposição ao gás, para concentração de 100 ppm do gás H_2S .

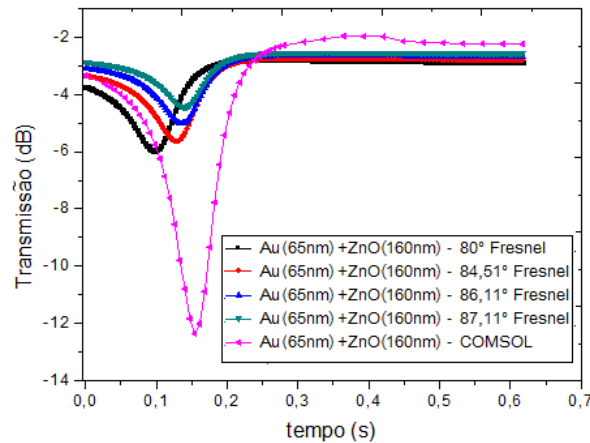


Figura 19: Transmissão em função do tempo, com concentração de 100ppm de H_2S a) para vários ângulos de incidência na simulação usando as equações de Fresnel

Fonte: Próprio autor

Ainda na Figura 19, nota-se, um comportamento semelhante dos resultados, mas os valores para a Transmissão da luz, obtidos por meio das equações de Fresnel, diferem dos resultados obtidos utilizando o COMSOL através da Equação 4.24. No entanto, essa divergência está relacionada com o fato da modelagem, baseada nas equações de Fresnel, considerar apenas ondas planares num modelo simétrico e, também é um modelo aproximado de uma fibra óptica tipo-D. Contudo, quando é utilizado o FEM, a fibra de tipo-D é considerada como um guia de onda com geometria retangular, mas sem perda de generalidade, sendo possível modelar as regiões ópticas heterogêneas (SANTOS, 2013). Assim, possibilitando um resultado de maior confiabilidade e mais precisão.

5.2 Análise do Efeito de Ressonância de Plasmons de Superfície

Nesta seção, são apresentadas as características de resposta do espectro de RPS, que são obtidas para diferentes concentrações do gás H_2S . Inicialmente é importante enfatizar que, os resultados foram obtidos para um faixa de concentração do gás Tabela 2, que mostra efeito do sulfeto de hidrogênio nos seres humanos, levando em consideração os aspectos tóxicos do H_2S . A exposição humana a determinadas concentrações de H_2S , pode resultar em problemas de saúde irreversíveis. Isso por que, devido a sua toxidez, o sulfeto de hidrogênio é capaz de causar irritação nos olhos ou agir no sistema nervoso e respiratório dos seres humanos e, dependendo da concentração, pode levar à morte em poucos minutos (MAINIER; VIOLA, 2005).

De acordo com a Tabela 2, a detecção do H_2S é essencial num curto intervalo de tempo, da ordem de alguns minutos a algumas poucas horas. O monitoramento da presença de sulfeto de hidrogênio em ambientes industriais e comerciais, com dispositivos de sensoriamento que possam identificar o gás para várias concentrações, são ferramentas de grande importância. Nesse sentido, a Figura 20 apresenta o resultado da transmissão da luz em função do tempo de exposição ao gás, obtido pela simulação no COMSOL. Nesse caso, as camadas metálica e de óxido de zinco possuem as espessuras otimizadas de 65 nm e 160 nm para concentrações de H_2S que variam entre 0, 1 e 100 ppm , respectivamente.

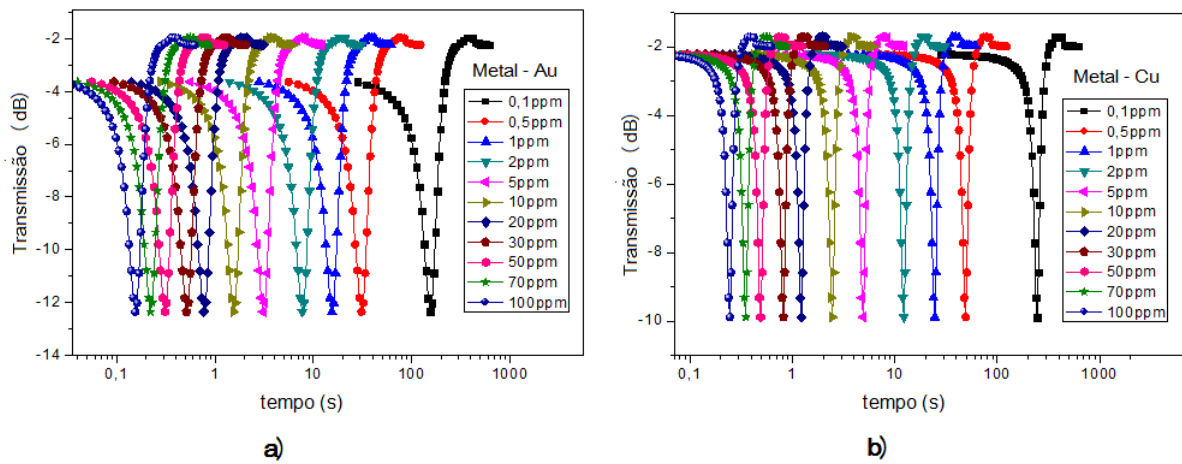


Figura 20: Transmissão em função do tempo de exposição ao gás H_2S para diferentes concentrações de gás. a) metal Au b) metal Cu.

Fonte: Próprio autor

A Figura 20 mostra o resultado da Transmissão da luz em função do tempo de exposição ao gás para a simulação com dois tipos de metais; o ouro (Au) e cobre (Cu). É possível observar que, com o aumento da concentração do gás H_2S , a curva de RPS é deslocada para a esquerda, implicando que, com o aumento da concentração do sulfeto de hidrogênio, a detecção do pico de RPS torna-se mais rápida. Já a Figura 21 mostra outros resultados da detecção do gás H_2S para outras concentrações de H_2S , que são perigosas a saúde humana, como ilustra a Tabela 2.

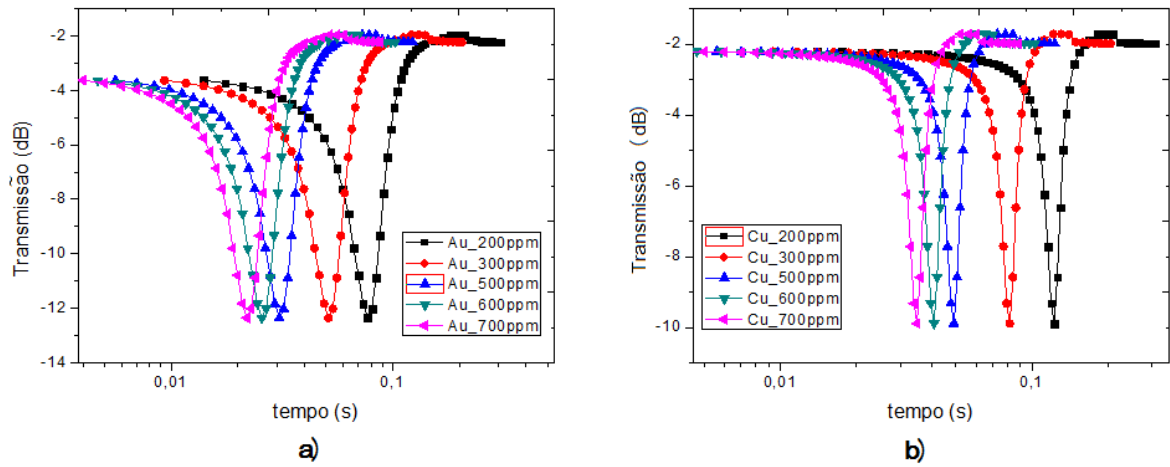


Figura 21: Transmissão da luz em função do tempo de exposição ao gás para concentrações entre 200 e 700ppm usando os metais a) Au e b) Cu.

Fonte: Próprio autor

As curvas de SPR, obtidas para diferentes concentrações do gás H_2S , como mostradas nas Figuras 20 e 21, são geradas por causa da variação da constante dielétrica do óxido de zinco, quando exposto ao gás H_2S . Assim, quando o H_2S entra em contato com o óxido de zinco, há uma variação nas propriedades ópticas, elétricas e químicas do ZnO (RAMGIR et al., 2011; KAUR et al., 2008; SHAKTI; GUPTA, 2010). Essa variação pode ser descrita pela Equação 2.4.

A Equação 2.4, como visto no Capítulo 2, mostra a formação do sulfeto de zinco (ZnS), como resultado da reação entre o ZnO e o gás H_2S , onde o sulfeto cobre a superfície do ZnO . Em outras palavras, a reação química resulta no surgimento de uma camada de ZnS , que por sua vez possui índice de refração diferente do óxido de zinco, resultando na alteração das propriedades ópticas das multicamadas que compõem o transdutor. Além disso, contribui para o deslocamento do espectro de RPS para a direita, quando a concentração do gás H_2S aumenta.

As Figuras 22 e 23 mostram o comportamento do sinal óptico no transdutor. A Figura 22 mostra uma situação em que não há ocorrência de RPS, ou seja, não ocorre o acoplamento do sinal óptico na superfície do filme metálico. Na Figura 23, é possível observar a ocorrência do acoplamento do sinal óptico com a superfície do filme metálico. Essa situação corresponde ao momento em que ocorre o mínimo na curva da Transmissão da luz devido ao efeito de RPS como ilustrados nas Figuras 20 e 21, portanto, ocorre à máxima transferência de energia.

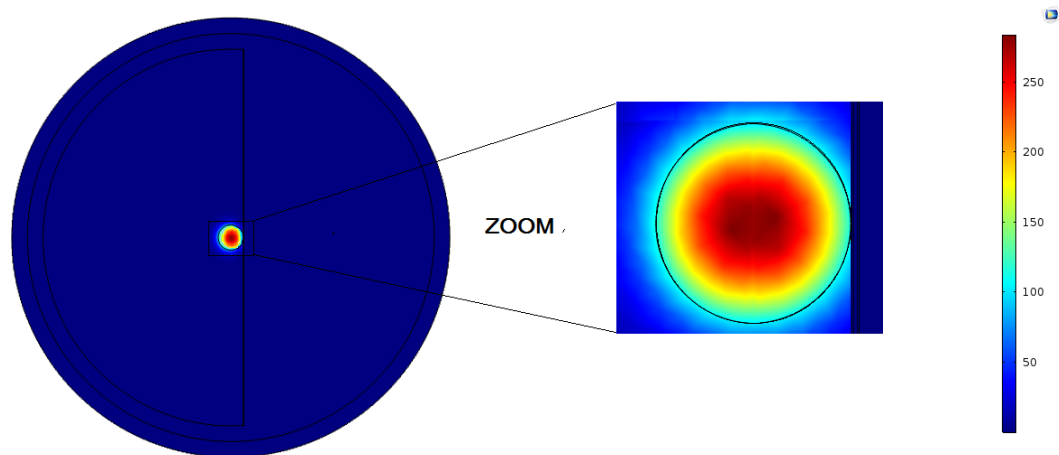


Figura 22: Resultado da simulação com filme metálico de 65 nm e óxido de 160 nm sem ocorrência de RPS.

Fonte: Próprio autor

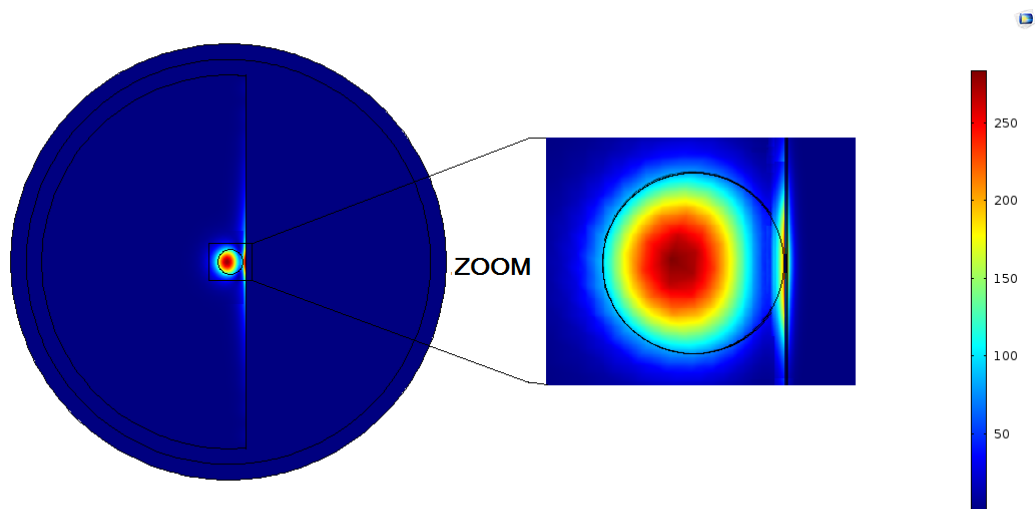


Figura 23: Resultado da simulação com filme metálico de 65 nm e óxido de 160 nm com ocorrência de RPS.

Fonte: Próprio autor

Além disso, as Figuras 22 e 23 mostram a intensidade do campo elétrico em (V/m) numa seção transversal da fibra óptica monomodo, usando o estudo "Análises de Modo" do COMSOL *Multiphysics*, para estrutura com camada metálica e de óxido metálico de 65 nm e 160 nm, respectivamente.

5.2.1 Análise dos tempos de resposta, vida útil e sensibilidade do sensor

O conhecimento do tempo de resposta, sensibilidade e tempo vida útil do sensor constitui parte importante para seu funcionamento. Quando uma grandeza varia, os sensores não mudam o estado de sua saída de modo imediato. Demora algum tempo para que o sensor alcance 100% da variação que deve apresentar. Pode-se, então, dizer que o tempo de resposta é o tempo requerido para o sensor responder completamente à uma mudança na sua entrada.

O tempo de resposta do sensor é o tempo descrito pela a inclinação da curva da Figura 20. Considerando que é possível medir uma variação de 1 dB na transmissão, tem-se, com isso, o tempo necessário para medir uma variação de 1 dB, calculado no meio da descida da transmissão. Já o tempo de vida útil é o intervalo de tempo em que o sensor apresenta resultados úteis. A partir desse tempo, o sensor deve ser trocado, ou recondicionado. Esse tempo é calculado de zero até o tempo que a termina a subida linear da curva de transmissão. As Figuras 24 e 25, mostram o tempo de resposta e o tempo de vida útil do sensor.

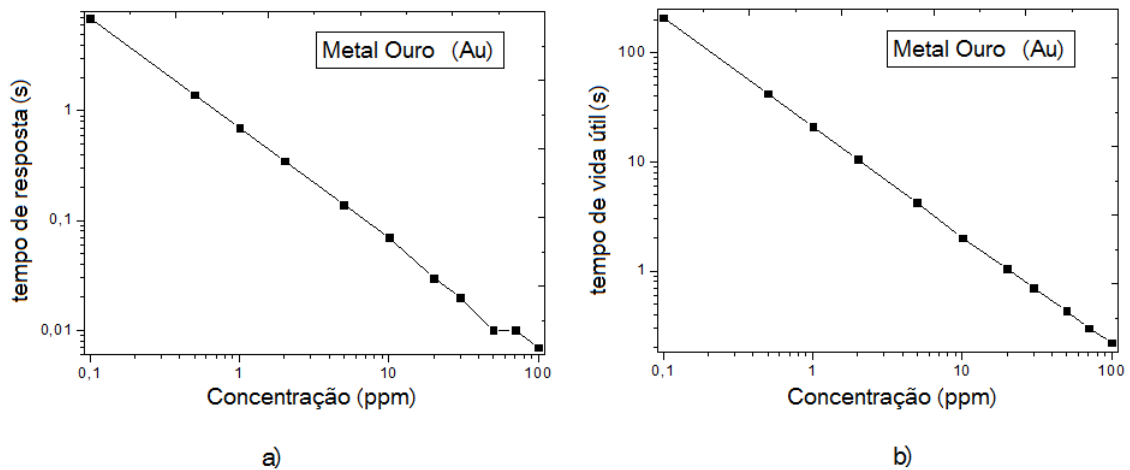


Figura 24: Resultados para os tempos de a) resposta e b) vida útil do sensor, em função da concentração do gás H_2S .

Fonte: Próprio autor

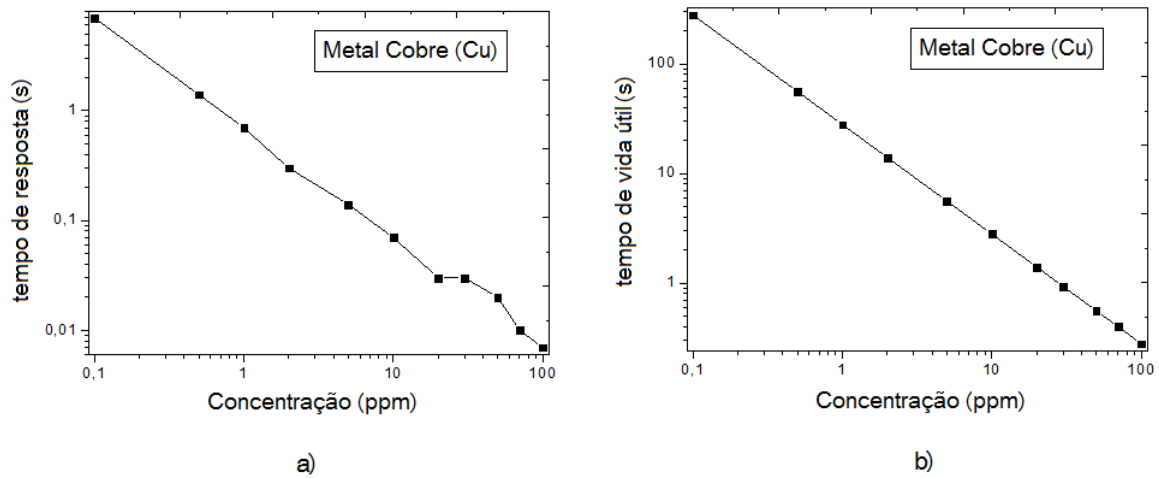


Figura 25: Resultados para os tempos de a) resposta e b) vida útil do sensor, em função da concentração do gás H_2S .

Fonte: Próprio autor

Os gráficos das Figuras 26 e 27 apresentam as taxas de variação da transmissão para diferentes concentrações da Figura 20, a partir das quais são obtidos os valores para a sensibilidade do sensor. A sensibilidade é definida como a mudança no tempo da transmissão por unidade de mudança na concentração de gás. A Figura 26 mostra o gráfico de sensibilidade das curvas da Figura 20 (a), tanto na descida quanto na subida da curva de transmissão.

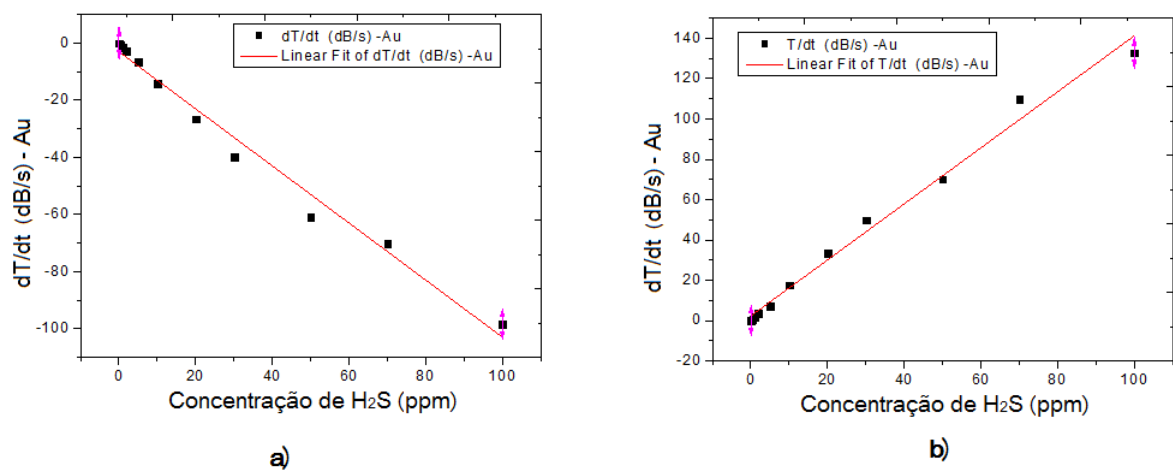


Figura 26: Resultado para obtenção da sensibilidade para a configuração do transdutor com ouro e óxido de zinco a) para a descida da curva de Transmissão b) para a subida da curva de transmissão.

Fonte: Próprio autor

Os gráficos para obtenção da sensibilidade das curvas da Figura 20 (b), tanto na descida quanto na subida da curva de transmissão, para a configuração do sensor com o metal sendo o cobre, são mostrados na Figura 27.

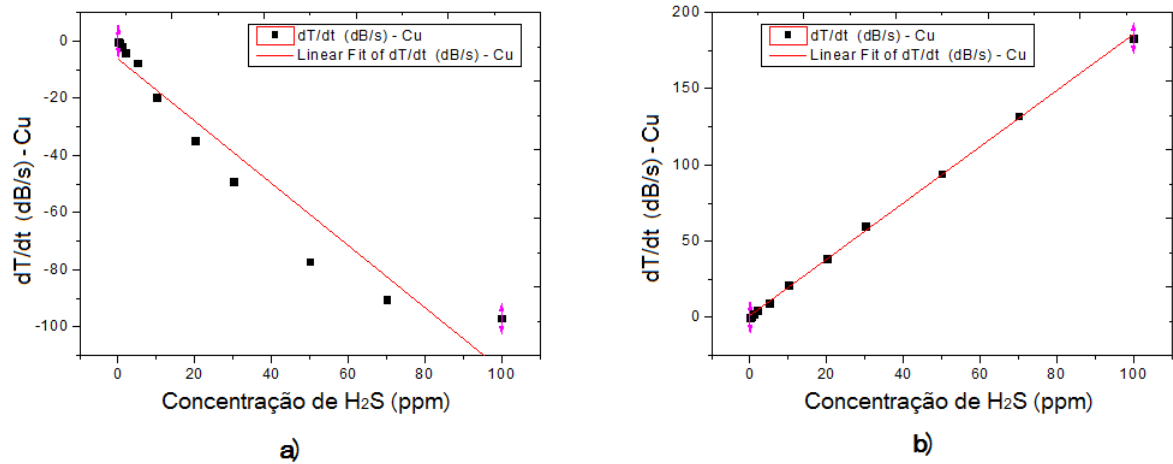


Figura 27: Resultado para obtenção da sensibilidade para a configuração do transdutor com cobre e óxido de zinco a) para a descida da curva de transmissão b) para a subida da curva de transmissão.

Fonte: Próprio autor

A partir dos gráficos das Figuras 26 e 27, é determinada a sensibilidade do sensor para as configurações com ouro e óxido de zinco, e cobre e óxido de zinco. É importante ressaltar que as espessuras tanto do óxido quanto do metal são as mesmas citadas na Seção 5.1 (metal=65 nm e óxido=160 nm), o que ocorre é apenas a mudança do metal nas simulações, ou seja, a configuração física é mantida. A Tabela 5 apresenta os resultados da sensibilidade, obtidos para as configurações com ouro e cobre, tanto na descida quanto na subida das curvas de Transmissão em função do tempo, respectivamente.

Tabela 5: Sensibilidade do sensor de gás H_2S para as configurações com ouro e com cobre.

Sensibilidade (dB/s)/ppm -Au	Sensibilidade (dB/s)/ppm -Cu
-0,99944	-1,08732
1,38979	1,84582

A sensibilidade do dispositivo está relacionada com a variação da transmissão no tempo por unidade de concentração, que é produzida pelo efeito de ressonância de plasmons de superfície, para diferentes concentrações do gás H_2S . Os parâmetros que provocam a excitação da RPS dependem principalmente da configuração utilizada, o comprimento de onda, a espessura do metal, do óxido, do meio externo (gás) dentre outros.

Como pode ser observado na Tabela 5, a sensibilidade é maior para a configuração do sensor utilizando o cobre.

5.2.2 Exemplo de Resposta do Sensor para Detecção de H_2S

Para avaliar a resposta do sensor na presença de diferentes concentrações do gás H_2S , foi simulado o sensor operando de forma consecutiva na presença de diferentes concentrações do H_2S . A concentração do H_2S foi variada entre 0, 0,5, 5, 50 e 100 ppm, como mostra a Figura 28-a, o sensor foi exposto ao gás H_2S durante 16 segundos. Este perfil de concentrações foi selecionado como exemplo de uma situação real, onde em poucos segundos a concentração do gás chega a níveis proibitivos para a vida humana. A resposta óptica do sensor de gás H_2S sob as diferentes concentrações do gás, é mostrada na Figura 28-b.

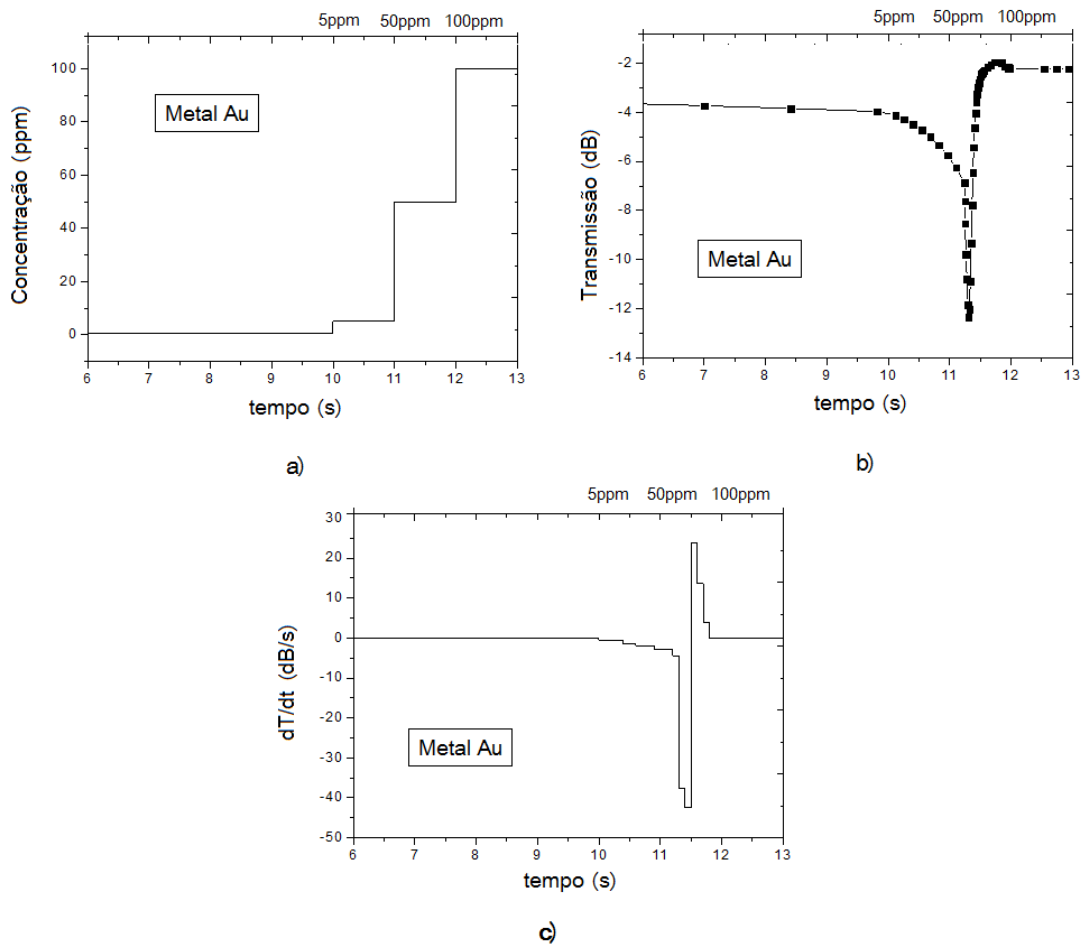


Figura 28: a) variação da concentração do gás H_2S em degraus em função do tempo, e b) resposta espectral do sensor sob as diferentes concentrações de H_2S e c) o sinal da primeira derivada.

Fonte: Próprio autor

Pode-se observar que a resposta do sensor sob as diferentes concentrações de H_2S , é bastante rápida, a transmissão óptica é reduzida à medida que a concentração de H_2S aumenta. No experimento proposto, o sensor é bem sensível à concentrações iguais ou superiores a 5 ppm. Nota-se, por outro lado, que o sensor torna-se insensível (saturado) depois de 12 segundos de exposição ao gás neste experimento. Isto se deve ao processo de formação do sulfeto, cuja espessura ultrapassa o valor ideal para o acoplamento de plásmons de superfície, ficando portanto insensível ao processo de interrogação óptico. Estamos investigando processos químicos que possam remover o sulfeto através de reação química e assim recondicionar o elemento transdutor do sensor para que ele volte a ser sensível ao gás H_2S , sem a necessidade de troca do sensor.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Esta dissertação propõe e caracteriza via modelo computacional um elemento transdutor do sensor à fibra óptica tipo-D para identificação de gás sulfeto de hidrogênio, através do fenômeno de ressonância de plasmons de superfície. O sensor consiste de uma fibra óptica de perfil tipo-D onde é depositado um filme fino de metal e uma camada de óxido de zinco. Os resultados da modelagem computacional foram obtidos por meio do COMSOL *Multiphysics*. Nele, é simulado o princípio de funcionamento do sensor óptico, que consiste da alteração no índice de refração do óxido de zinco, quando em contato com o gás H_2S . Essa mudança no índice de refração modula o sinal óptico analisado.

A modelagem utilizada para caracterização do elemento transdutor do sensor de detecção de gás H_2S mostrou que o dispositivo proposto é eficiente para detectar concentrações do gás relevantes para a saúde dos seres humanos, para diferentes concentrações e tempo de exposição: Mesmo para baixas concentrações como 0,1 *ppm*, o sensor apresenta resultados eficientes em comparação a outras técnicas, com o tempo de resposta de 7 segundos.

Outras análises foram realizadas, envolvendo os tempos de resposta e vida útil do sensor, que são menores com o aumento da concentração do gás. Além disso, sensibilidade do sensor é maior para a configuração em que o metal é o cobre. Contudo, o gás é detectado num intervalo de tempo menor com a configuração em que o metal é o ouro. Por fim, o sensor possui a máxima sensibilidade com o filme metálico de 65 *nm* e o filme de óxido de zinco de 160 *nm* de espessura.

Com o objetivo de validar e verificar os resultados, foram realizadas simulações com o método de Fresnel para a estrutura proposta. Ao confrontar os resultados das duas simulações o resultado é relativamente próximo entre os dois modelos. Entretanto, existe uma diferença no mínimo de transmissão entre os métodos Fresnel e MEF. Essa diferença está ligada principalmente ao fato da modelagem usando as equações de Fresnel ser um modelo aproximado de uma fibra óptica tipo-D.

6.1 Contribuições da Dissertação

As principais contribuições desta dissertação são:

- Proposta de transdutor de sensor de gás H_2S a base de fibra óptica
- Otimização das camadas metálica e de óxido do transdutor
- Determinação dos tempos de resposta e de vida do elemento transdutor proposto
- Análise da resposta do sensor para diferentes concentrações do gás, que podem fetar a saúde humana devido a toxicidade do gás.
- Modelagem computacional do elemento sensor baseado de fibra óptica de perfil tipo-D.

6.2 Trabalhos Futuros

Os vários trabalhos que podem ser incentivados e realizados a partir desta Dissertação, são os seguintes:

- Utilizar o modelo computacional validado com outros metais e óxidos metálicos em contato com o gás H_2S e comparar seus resultados.
- Desenvolver novas configurações para o elemento transdutor, implementando a rugosidade na camada de óxido metálico;
- Validar os resultados obtidos na simulação com o programa COMSOL *Multiphysics* usando as condições usadas no trabalho experimental e em seguida comparar os resultados teóricos e experimentais para diferentes metais;
- Efetuar novas medições num ambiente experimental contendo Petróleo e inserir o sensor à fibra óptica para identificar o gás H_2S .

Referências

- AGRANOVICH, V. M. *Surface polaritons*. [S.l.]: Elsevier, 2012.
- AGRAWAL, G. P. Optical fiber communication systems. *New York: A Wiley*, v. 2, 2003.
- AL-QAZWINI, Y.; ARASU, P.; NOOR, A. Numerical investigation of the performance of an spr-based optical fiber sensor in an aqueous environment using finite-difference time domain. In: IEEE. *Photonics (ICP), 2011 IEEE 2nd International Conference on*. [S.l.], 2011. p. 1–4.
- ANGELINI, E. et al. Plasma modified pof sensors for in situ environmental monitoring of museum indoor environments. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, Springer, v. 100, n. 3, p. 975–980, 2010.
- ARCHANJO, B. S. Sensores de gás e memoristores fabricados por oxidação anódica local utilizando microscopia de varredura por sonda. 118 f Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte Tese-Departamento de Física, 2009.
- ASSAEL, M. J.; KAKOSIMOS, K. E. *Fires, explosions, and toxic gas dispersions: effects calculation and risk analysis*. [S.l.]: CRC Press, 2010.
- ATKINS, P.; PAULA, J. Físico-química, vol. 1, 2 e 3. *Rio de Janeiro: LTC*, 2004.
- ATKINS, P. W.; JONES, L. *Princípios de Química-: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*. [S.l.]: Bookman Editora, 2009.
- BASMADJIAN, D. *Mass transfer: principles and applications*. [S.l.]: CRC press, 2003.
- BOND, W. Measurement of the refractive indices of several crystals. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 36, n. 5, p. 1674–1677, 1965.
- BORN, M.; WOLF, E. *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. [S.l.]: Elsevier, 2013.
- BRECHT, A.; GAUGLITZ, G. Optical probes and transducers. *Biosensors and Bioelectronics*, Elsevier, v. 10, n. 9-10, p. 923–936, 1995.
- CALDAS, P. S. d. A. Sensores de fluorescência em fibra óptica. Universidade do Porto. Reitoria, 2003.
- CAPONE, S. et al. Solid state gas sensors: state of the art and future activities. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, National Institute of Research and Development for Optoelectronics, v. 5, n. 5, p. 1335–1348, 2003.
- CARVALHO, R. M. d. et al. Spr: Uma nova ferramenta para biossensores. *Química Nova*, Sociedade Brasileira de Química, 2003.

- CAVALCANTI, G. O. Caracterização precisa de filmes metálicos e novas propostas de transdutores ópticos por ressonância de plásmos de superfície. Universidade Federal de Pernambuco, 2013.
- CHANG, R. *Físico-Química-: Para as Ciências Químicas e Biológicas*. [S.l.]: AMGH Editora, 2009.
- CHEN, W. et al. H₂s trace concentration measurements using off-axis integrated cavity output spectroscopy in the near-infrared. *Applied Physics B*, Springer, v. 90, n. 2, p. 311–315, 2008.
- CHENG, D. K. et al. *Field and wave electromagnetics*. [S.l.]: Pearson Education India, 1989.
- CHIU, M.-H.; SHIH, C.-H. Searching for optimal sensitivity of single-mode d-type optical fiber sensor in the phase measurement. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 131, n. 2, p. 596–601, 2008.
- CHONG, S. S.; AZIZ, A. R. A.; HARUN, S. W. Fibre optic sensors for selected wastewater characteristics. *Sensors*, v. 13, 2013.
- CIAFFONI, L. et al. Line strength and collisional broadening studies of hydrogen sulphide in the 1.58 μm region using diode laser spectroscopy. *Applied Physics B*, Springer, v. 92, n. 4, p. 627–633, 2008.
- CIAFFONI, L.; PEVERALL, R.; RITCHIE, G. A. D. Laser spectroscopy on volatile sulfur compounds: possibilities for breath analysis. *Journal of breath research*, IOP Publishing, v. 5, n. 2, p. 024002, 2011.
- COMSOL, M. *Wave Optics Module*. [S.l.]: Revista COMSOL, 2015.
- COMSOL, M. *COMSOL Multiphysics: The Finite Element Method (FEM)*. 2016. Disponível em: <<http://www.comsol.com>>.
- CUNHA, J. R. F. A. d. Modelo teórico de sensores ópticos baseados em fibras com grade de bragg. Universidade Federal do Pará, 2007.
- DAKIN, J.; CULSHAW, B. Optical fiber sensors, vol. 4: Application. *Analysis and Future Trends*, Artech House, Boston, 1997.
- DAS, S. N. et al. Fabrication and characterization of zno single nanowire-based hydrogen sensor. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 114, n. 3, p. 1689–1693, 2010.
- DAVIS, M. E.; DAVIS, R. J. *Fundamentals of chemical reaction engineering*. [S.l.]: Courier Corporation, 2012.
- DEBENHAM, M. Refractive indices of zinc sulfide in the 0.405–13- μm wavelength range. *Applied optics*, Optical Society of America, v. 23, n. 14, p. 2238–2239, 1984.
- DOEBELIN, E. O.; MANIK, D. N. Measurement systems: application and design. 2007.
- DORAN, P. M. *Bioprocess engineering principles*. [S.l.]: Academic press, 1995.

- FIDANBOYLU, K.; EFENDIOGLU, H. Fiber optic sensors and their applications. In: *5th International Advanced Technologies Symposium (IATS'09)*. [S.l.: s.n.], 2009. v. 6.
- FILHO, P. F. Introdução à modelagem e simulação de sistemas. 2ª edição. *Editora Visual*, 2008.
- FONTANA, E. Theoretical and experimental study of the surface plasmon resonance effect on a recordable compact disk. *Applied optics*, Optical Society of America, v. 43, n. 1, p. 79–87, 2004.
- FONTANA, E. Fundamentos de Óptica e propagação de luz. Universidade Federal de Pernambuco, 2014.
- FONTANA, E.; PANTELL, R. H.; STROBER, S. Surface plasmon immunoassay. *Applied optics*, Optical Society of America, v. 29, n. 31, p. 4694–4704, 1990.
- FREI, W. How much memory is needed to solve large comsol models? <https://br.comsol.com/blogs/much-memory-needed-solve-large-comsol-models/>. Acesso em 16/05/2017, v. 14, p. 12, 2014.
- GALWEY, A. K.; BROWN, M. E. Application of the arrhenius equation to solid state kinetics: can this be justified? *Thermochimica Acta*, Elsevier, v. 386, n. 1, p. 91–98, 2002.
- GEANKOPLIS, C. J. *Transport processes and separation process principles:(includes unit operations)*. [S.l.]: Prentice Hall Professional Technical Reference, 2003.
- GRATTAN, K.; SUN, T. Fiber optic sensor technology: an overview. *Sensors and Actuators A: Physical*, Elsevier, v. 82, n. 1, p. 40–61, 2000.
- GUPTA, S.; JOSHI, A.; KAUR, M. Development of gas sensors using zno nanostructures. *Journal of Chemical Sciences*, Springer, v. 122, n. 1, p. 57–62, 2010.
- HAUS, J. *Optical Sensors*. [S.l.]: Wiley Online Library, 2010.
- HOMOLA, J. Electromagnetic theory of surface plasmons. *Surface plasmon resonance based sensors*, Springer, p. 3–44, 2006.
- JIN, J.-M. *The finite element method in electromagnetics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2015.
- JORGENSEN, R.; YEE, S. A fiber-optic chemical sensor based on surface plasmon resonance. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 12, n. 3, p. 213–220, 1993.
- JORY, M.; VUKUSIC, P.; SAMBLES, J. Development of a prototype gas sensor using surface plasmon resonance on gratings. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 17, n. 3, p. 203–209, 1994.
- KAO, K.; HOCKHAM, G. Dielectric-fibre surface waveguides for optical frequencies. *IEE Proceedings J-Optoelectronics*, IET, v. 133, n. 3, p. 191–198, 1986.
- KAUR, M. et al. Room-temperature h₂s gas sensing at ppb level by single crystal in 2 o 3 whiskers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 133, n. 2, p. 456–461, 2008.

- KIM, H. et al. Enhanced H_2S gas sensing properties of multiple-networked Pd-doped ZnO 2-core/ZnO-shell nanorod sensors. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 47, n. 10, p. 2708–2712, 2012.
- KIM, H. et al. H_2S gas sensing properties of bare and Pd-functionalized CuO nanorods. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 161, n. 1, p. 594–599, 2012.
- KITAGAWA, Y.; HAYASHI, A. Fiber-optic sensor for distance and velocity measurements using speckle dynamics. *Applied optics*, Optical Society of America, v. 24, n. 7, p. 955–959, 1985.
- KNEER, J. et al. Alterations in the complex refractive index of copper oxide thin films as sensing effect for hydrogen sulfide monitoring. *Microsystem technologies*, Springer, v. 20, n. 4-5, p. 607–613, 2014.
- KRETSCHMANN, E. Determination of optical constants of metals through the stimulation of surface plasma oscillations. *Z. Phys*, v. 241, n. 4, p. 313–324, 1971.
- KROHN, D. A. Fiber optic sensors. *Social Studies of Science*, v. 1, 1986.
- LAIDLER, K. J.; KING, M. C. Development of transition-state theory. *The Journal of physical chemistry*, ACS Publications, v. 87, n. 15, p. 2657–2664, 1983.
- LEVENSPIEL, O. Chemical reaction engineering. *Industrial & engineering chemistry research*, ACS Publications, v. 38, n. 11, p. 4140–4143, 1999.
- LIMA, K. M. et al. Sensores ópticos com detecção no infravermelho próximo e médio. *Química Nova*, Sociedade Brasileira de Química, 2009.
- LOGAN, S. The origin and status of the Arrhenius equation. *J. Chem. Educ*, ACS Publications, v. 59, n. 4, p. 279, 1982.
- MAINIER, F. B.; VIOLA, E. D. M. O sulfeto de hidrogênio (H_2S) e o meio ambiente. 2005.
- MARIA, L. D.; MARTINELLI, M.; VEGETTI, G. Fiber-optic sensor based on surface plasmon interrogation. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 12, n. 3, p. 221–223, 1993.
- MARTINS-FILHO, J. F. et al. Fiber-optic-based corrosion sensor using OTDR. In: *IEEE. Sensors, 2007 IEEE*. [S.l.], 2007. p. 1172–1174.
- MÉNDEZ, A.; MORSE, T. F. *Specialty optical fibers handbook*. [S.l.]: Academic Press, 2011.
- MISHRA, S. K.; BHARDWAJ, S.; GUPTA, B. D. Surface plasmon resonance-based fiber optic sensor for the detection of low concentrations of ammonia gas. *IEEE Sensors Journal*, IEEE, v. 15, n. 2, p. 1235–1239, 2015.
- MITSUSHIO, M.; MIYASHITA, K.; HIGO, M. Sensor properties and surface characterization of the metal-deposited SPR optical fiber sensors with Au, Ag, Cu, and Al. *Sensors and Actuators A: Physical*, Elsevier, v. 125, n. 2, p. 296–303, 2006.

- MODUGNO, G. et al. Detection of H_2S at the ppm level using a telecommunication diode laser. *Optics communications*, Elsevier, v. 145, n. 1, p. 76–80, 1998.
- MOOS, R. et al. Solid state gas sensor research in germany—a status report. *Sensors, Molecular Diversity Preservation International*, v. 9, n. 6, p. 4323–4365, 2009.
- NASCIMENTO, J. F. d. Sensor multiponto de corrosão baseado em reflectometria amplificada em fibra óptica. Universidade Federal de Pernambuco, 2013.
- NERI, A. et al. Low-cost H_2S gas sensor based on plastic optical fiber. 2009.
- OLIVEIRA, S. C. Sensor óptico em fibra multimodo baseado em ressonância de plásmons de superfície. Universidade Federal de Pernambuco, 2004.
- OTTO, A. Spectroscopy of surface polaritons by attenuated total reflections. *Optical Properties of solids*, North-Holland, n. Chapter 13, p. 677–729, 1975.
- PALLAS-ARENY, R.; WEBSTER, J. G. *Sensors and signal conditioning*. [S.l.]: Wiley, 2001.
- PANDEY, S. K.; KIM, K.-H.; TANG, K.-T. A review of sensor-based methods for monitoring hydrogen sulfide. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Elsevier, v. 32, p. 87–99, 2012.
- PATIL, G. E. et al. Synthesis, characterization and gas sensing performance of SnO_2 thin films prepared by spray pyrolysis. *Bulletin of Materials Science*, Springer, v. 34, n. 1, p. 1–9, 2011.
- PATNAIK, P. *Handbook of inorganic chemicals*. [S.l.]: McGraw-Hill New York, 2003.
- PITARKE, J. et al. Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons. *Reports on progress in physics*, IOP Publishing, v. 70, n. 1, p. 1, 2006.
- POLYANSKIY, M. N. *Refractive index database*. 2016.
- PORTELLA, K. F. *PROJETO/MONTAGEM E CARACTERIZAÇÃO DE UM SENSOR DE FLÚOR COM ELETRÓLITO SÓLIDO CERÂMICO DE PbF_2* . Tese (Doutorado) — UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 1997.
- RAETHER, H. *Surface plasmons on smooth surfaces*. [S.l.]: Springer, 1988.
- RAETHER, H. *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*. [S.l.]: Springer, 2006.
- RAHMAN, M. M. et al. Cuo codoped ZnO based nanostructured materials for sensitive chemical sensor applications. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 3, n. 4, p. 1346–1351, 2011.
- RAMGIR, N. et al. Growth and gas sensing characteristics of p-and n-type ZnO nanostructures. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 156, n. 2, p. 875–880, 2011.

- REARICK, M. S. et al. Measuring sulfide accumulation in diffusive gradients in thin films by means of purge and trap followed by ion-selective electrode. *Environmental toxicology and chemistry*, Wiley Online Library, v. 24, n. 12, p. 3043–3047, 2005.
- RHODES, C. et al. Surface plasmon resonance in conducting metal oxides. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 100, n. 5, p. 054905, 2006.
- SADIKU, M. N. A simple introduction to finite element analysis of electromagnetic problems. *IEEE Transactions on Education*, IEEE, v. 32, n. 2, p. 85–93, 1989.
- SADIKU, M. N. *Numerical techniques in electromagnetics with MATLAB*. [S.l.]: CRC press, 2011.
- SANTOS, D. F. d. N. d. *Investigação numérica do desempenho de um sensor de fibra ótica de índice de refração, baseado em SPR e utilizando COMSOL multiphysics*. Tese (Doutorado), 2013.
- SCHAEFFER, R. D. Estudo e desenvolvimento de um sensor de co2 de baixo custo. 2004.
- SHAKTI, N.; GUPTA, P. Structural and optical properties of sol-gel prepared zno thin film. *Applied Physics Research*, v. 2, n. 1, p. 19, 2010.
- SHARMA, A. K.; GUPTA, B. On the performance of different bimetallic combinations in surface plasmon resonance based fiber optic sensors. *Journal of applied physics*, AIP, v. 101, n. 9, p. 093111, 2007.
- SHARMA, A. K.; JHA, R.; GUPTA, B. Fiber-optic sensors based on surface plasmon resonance: a comprehensive review. *IEEE Sensors Journal*, IEEE, v. 7, n. 8, p. 1118–1129, 2007.
- SILVA, V. H. C. *Descrição Alternativa do Comportamento Não-Arrhenius da Constante Cinética em Sistemas Químicos*. Tese (Doutorado) — Universidade de Brasília, 2013.
- SINGH, S.; MISHRA, S. K.; GUPTA, B. D. Sensitivity enhancement of a surface plasmon resonance based fibre optic refractive index sensor utilizing an additional layer of oxides. *Sensors and Actuators A: Physical*, Elsevier, v. 193, p. 136–140, 2013.
- SOHN, H.; SZEKELY, J. A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary?iii: A general dimensionless representation of the irreversible reaction between a porous solid and a reactant gas. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 27, n. 4, p. 763–778, 1972.
- STRATTON, J. A. *Electromagnetic theory*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2007.
- TABASSUM, R.; MISHRA, S. K.; GUPTA, B. D. Surface plasmon resonance-based fiber optic hydrogen sulphide gas sensor utilizing cu–zno thin films. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 15, n. 28, p. 11868–11874, 2013.
- THÉVENOT, D. R. et al. Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification. *Biosensors and Bioelectronics*, Elsevier, v. 16, n. 1, p. 121–131, 2001.
- THIDÉ, B. *Electromagnetic field theory*. [S.l.]: Upsilon Books Uppsala, 2004.

- TODA, K. et al. Field instrument for simultaneous large dynamic range measurement of atmospheric hydrogen sulfide, methanethiol, and sulfur dioxide. *Environmental science & technology*, ACS Publications, v. 38, n. 5, p. 1529–1536, 2004.
- TSAI, D.-M.; KUMAR, A. S.; ZEN, J.-M. A highly stable and sensitive chemically modified screen-printed electrode for sulfide analysis. *Analytica chimica acta*, Elsevier, v. 556, n. 1, p. 145–150, 2006.
- UDD, E. Fiber optic sensors: An introduction for engineers & scientists. In: SPIE. [S.l.], 1994.
- UDD, E.; SPILLMAN, W. The emergence of fiber optic sensor technology. *Fiber Optic Sensors: An Introduction for Engineers and Scientists*; Udd, E., Ed, p. 1–8, 2011.
- UPADHYAY, S. K. *Chemical kinetics and reaction dynamics*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2007.
- VILLUENDAS, F.; PELAYO, J. Optical fibre device for chemical sensing based on surface plasmon excitridon. *Sensors and Actuators A: Physical*, Elsevier, v. 23, n. 1, p. 1142–1145, 1990.
- WANG, Y. et al. Electrochemical sensors for clinic analysis. *Sensors*, Molecular Diversity Preservation International, v. 8, n. 4, p. 2043–2081, 2008.
- WANG, Y.; YAN, H. et al. Solid polymer electrolyte-based hydrogen sulfide sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 87, n. 1, p. 115–121, 2002.
- WELDON, V. et al. H₂ s and co₂ gas sensing using dfb laser diodes emitting at 1.57 μm . *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 29, n. 1, p. 101–107, 1995.
- WEN, C. Noncatalytic heterogeneous solid-fluid reaction models. *Industrial & Engineering Chemistry*, ACS Publications, v. 60, n. 9, p. 34–54, 1968.
- YAO, S.-K.; ASAWA, C. Fiber optical intensity sensors. *IEEE Journal on selected areas in communications*, IEEE, v. 1, n. 3, p. 562–575, 1983.
- YIN, S. S.; RUFFIN, P. *Fiber optic sensors*. [S.l.]: Wiley Online Library, 2002.
- YOON, H.-K. Application of the arrhenius equation in geotechnical engineering. *The Journal of Engineering Geology*, The Korea Society of Engineering Gelolgy, v. 24, n. 4, p. 575–581, 2014.
- YU, C. et al. Electrochemical h₂ s sensor with h₂ so₄ pre-treated nafion membrane as solid polymer electrolyte. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 86, n. 2, p. 259–265, 2002.
- ZHOU, H. et al. Study on fiber-optic hydrogen sulfide gas sensor. *Physics Procedia*, Elsevier, v. 56, p. 1102–1106, 2014.